

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**  
**FAKULTA TEXTILNÍ**



**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

2011

Radka Mikulíková

# TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilní

Obor: 3106T 002 Chemická technologie textilní

Zaměření: Chemická technologie textilií

## Úprava nanovláken z polyamidu

## Modification of polyamide nanofibers

Radka Mikulíková

KTC - 639

Vedoucí diplomové práce: Doc. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.

Konzultant: Ing. Andrea Chládová

### Rozsah práce:

Počet stránek textu: 73

Počet grafů: 11

Počet obrázků: 27

Počet tabulek: 4

Počet příloh: 2

V Liberci dne: 13. 5. 2011

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že předložená diplomová práce je původní a zpracovala jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem v práci neporušila autorská práva ( ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb. O právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

Souhlasím s umístěním diplomové práce v Univerzitní knihovně TUL.

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. O právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce a prohlašuji, že s o u h l a s í m s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědoma toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má ode mne právo požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

V Liberci 13. 5. 2010

---

Radka Mikulíková

## **Poděkování**

Na tomto místě bych především chtěla poděkovat vedoucímu mé diplomové práce Doc. Ing. Jakubu Wienerovi, PhD. za odborné vedení při její tvorbě a také zároveň Ing. Andree Chládové za cenné rady a odborné připomínky k práci. Dále děkuji Ing. Janě Müllerové, Ph.D. a Ing. Janě Grabmüllerové za pomoc při realizaci experimentů. Poděkování patří i mé rodině za podporu při studiu a při psaní diplomové práce.



## Anotace

Diplomová práce se zabývá problematikou nanášení anorganicko-organických vrstev metodou sol-gel na polyamidová nanovlákná, chemickou a mechanickou odolností po nanesení sol-gel vrstvy. Práce je rozdělena na část teoretickou a experimentální.

V teoretické části jsou uvedeny obecné postupy přípravy a nanášení anorganicko-organických vrstev, jejich aplikace a použití v textilním průmyslu. V menším měřítku je věnována pozornost teorii polyamidových vláken a nanovláken. Všechny tyto poznatky byly získány z odborné literatury.

Experimentální část je zaměřena na nanášení vrstev metodou sol-gel na nanovlákná z polyamidu 6. Nanesené vrstvy byly zkoumány na infračervené spektroskopii a elektronové mikroskopii. Dále byla sledována prodyšnost, smáčivost, tuhost v ohybu, oděr a chemická odolnost vrstvy po expozici kyselinou.

V závěru je uvedeno zhodnocení celé práce a možnosti využití aplikace v textilním průmyslu.

**Klíčová slova:** sol-gel, anorganicko-organické vrstvy, polyamidová nanovlákná, chemická odolnost, prodyšnost, smáčivost, tuhost v ohybu, oděr, kontaktní úhel

## Annotation

This diploma work deals with the application of inorganic-organic films by the sol-gel to nylon nanofibers, mechanical and chemical resistance when applied to the sol-gel layer. The work is divided into theoretical and experimental sections.

The theoretical part provides general procedures for the preparation and application of inorganic-organic layers, their applications and use in the textile industry. On a smaller scale, is devoted to the theory of polyamide fibers and nanofibers. All these findings were obtained from literature.

The experimental part focuses on the application layer by the sol-gel, polyamide nanofibers 6<sup>th</sup>. Deposited layers were examined by the infrared spectroscopy and electron microscopy. There was also observed permeability, wettability, stiffness, bending strength, abrasion and chemical resistance of the layer after exposure to acid.

There is a full evaluation of work and possibilities of applications in the textile industry in the conclusion.

**Keywords:** sol-gel, inorganic-organic layers, polyamid nanofibers, chemical resistance, permeability, wettability, bending strength, abrasion, contact angle

## Seznam použitých zkratek a veličin

TEOS	Tetraethoxysilan	
EGBE	2-butyloxyethanol (ethylen glykol monobutyl ether)	
ORMOCER	ORganically MOdified CERamics	
ORMOSIL	ORganically MOdified SILica	
PA nanovlákná	Polyamidová nanovlákná	
PES	Polyester	
UV/VIS	Ultrafialová a viditelná oblast	
SEM	Scanning Electron Microscopy, rastrovací elektronová mikroskopie	
IR	Infračervená spektroskopie	
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	
KTC	Katedra textilní chemie	
KCH	Katedra chemie	
$M_o$	Ohybový moment pro šířku vzorku 1 cm	[mN.cm]
$Pr$	Prodyšnost	[l/m <sup>2</sup> /s]
$Q$	Tok vzduchu	[m <sup>3</sup> /sec]
$\gamma_l$	Povrchová energie kapaliny	[mJ.m <sup>-2</sup> ]
$\gamma_s$	Povrchová energie tuhé látky	[mJ.m <sup>-2</sup> ]
$\gamma_{sl}$	Mezifázová energie tuhá látka-kapalina	[mJ.m <sup>-2</sup> ]
$\Theta$	Úhel smáčení	[°]
$A$	Plocha vrstvy kolmá ke směru toku	[m <sup>2</sup> ]
$F_1$	Maximální dosažená hodnota síly	[N]
$L$	Délka měřeného vzorku při výchylce 60° od hrany čelisti k čidlu zkušebního přístroje	[cm]
$b$	Pracovní šířka vzorku	[cm]
$K$	Absorpční koeficient	[-]
$S$	Rozptylový koeficient	[-]
$R$	Remise	[-]
LD	Dolní hranice 95%-ního intervalu spolehlivosti průměru	
LH	Horní hranice 95%-ního intervalu spolehlivosti průměru	

## Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod .....</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>Teoretická část .....</b>	<b>11</b>
2.1	Nanovlákná .....	11
2.1.1	Úvod .....	11
2.1.2	Výroba nanovláken .....	11
2.1.3	Princip technologie Nanospider .....	12
2.1.4	Vlastnosti nanovláken a použití .....	13
2.2	Polyamidová vlákna .....	14
2.2.1	Historie .....	15
2.2.2	Struktura vlákna .....	15
2.2.3	Výroba vlákna .....	16
2.2.4	Vlastnosti polyamidu .....	18
2.3	Metoda sol-gel .....	19
2.3.1	Úvod .....	19
2.3.2	Základní pojmy .....	20
2.3.3	Princip .....	21
2.3.4	Suroviny pro metodu sol-gel .....	23
2.3.5	Nanášení vrstev na substrát .....	24
2.3.6	Anorganicko-organické materiály .....	28
2.3.7	Využití anorganicko-organických vrstev v textilním průmyslu .....	29
<b>3</b>	<b>Experimentální část .....</b>	<b>31</b>
3.1	Použité chemikálie a materiály .....	31
3.2	Příprava vrstvy .....	33
3.2.1	Příprava solu .....	33
3.2.2	Nanesení hybridní vrstvy .....	34
3.3	Použité metody .....	34
3.3.1	Rastrovací elektronová mikroskopie .....	34
3.3.2	Infračervená spektroskopie .....	35
3.3.3	Měření kontaktního úhlu .....	37
3.3.4	Měření prodyšnosti .....	40
3.3.5	Stanovení tuhosti v ohybu .....	41
3.3.6	Testování oděru .....	43

3.3.7	Barvicí test.....	44
3.3.8	Měření remisí.....	44
3.3.9	Chemická odolnost .....	45
3.3.10	Srážení nanovláken .....	46
<b>4</b>	<b>Výsledky a diskuze .....</b>	<b>47</b>
4.1	Mechanické vlastnosti vrstev .....	47
4.1.1	IČ spektroskopie .....	47
4.1.2	Elektronová mikroskopie.....	49
4.1.3	Kontaktní úhel.....	52
4.1.4	Tuhost v ohybu .....	53
4.1.5	Prodyšnost.....	55
4.1.6	Oděr.....	55
4.2	Chemická odolnost .....	56
4.3	Měření barevnosti .....	57
4.4	Srážení nanovláken .....	60
<b>5</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>63</b>
<b>6</b>	<b>Použitá literatura .....</b>	<b>66</b>
<b>7</b>	<b>Seznam příloh .....</b>	<b>70</b>

# 1 Úvod

Nanovlákná patří mezi nejnovější textilní struktury, které se stále nachází ve fázi vývoje a výzkumu. Rozvoj nanovědy a nanotechnologie je přirovnáván k průmyslové revoluci v druhé polovině 19. století. Podle názorů některých vědců toto odvětví v příštích několika desetiletích výrazně změní život člověka.

Nanotechnologie postupně pronikají do všech oborů zejména elektroniky, chemie, medicíny, biologie, biomateriálů, životního prostředí, energetiky, optiky a dalších.

V současné době stále rostou požadavky na výrobu materiálů se speciálními vlastnostmi. Mezi metody zabývající se přípravou těchto materiálů patří také metoda sol-gel.

Materiály připravené metodou sol-gel nachází široké uplatnění v praxi. Jednou z největších oblastí jsou tenké filmy. Ty můžou měnit jak chemické, tak fyzikální vlastnosti. Uplatňují se především v materiálech pro optiku, elektrooptické komponenty, ochranné a dekorační povlaky.

Sol-gel metoda bude aplikována v různé míře širokou škálou produktů, mohou to být i textilní materiály, kde lze očekávat zásadní zlepšení zejména v oblasti smáčivosti a chemické odolnosti textilií.

Tato diplomová práce se zabývá právě vlivem metody sol-gel na změnu vlastností nanovláken z polyamidu. V teoretické části jsou objasněny postupy výroby vrstev a nanášení na substráty, popis výroby a vlastností nanovláken a v menším měřítku popis polyamidu. Experimentální část se zabývá přípravou hybridních vrstev, nanášením na povrch materiálu a zjišťováním vlastností připravených vrstev. V závěru jsou zhodnoceny všechny pokusy a návrhy pro další práce.

## **2 Teoretická část**

### **2.1 Nanovláknna**

#### **2.1.1 Úvod**

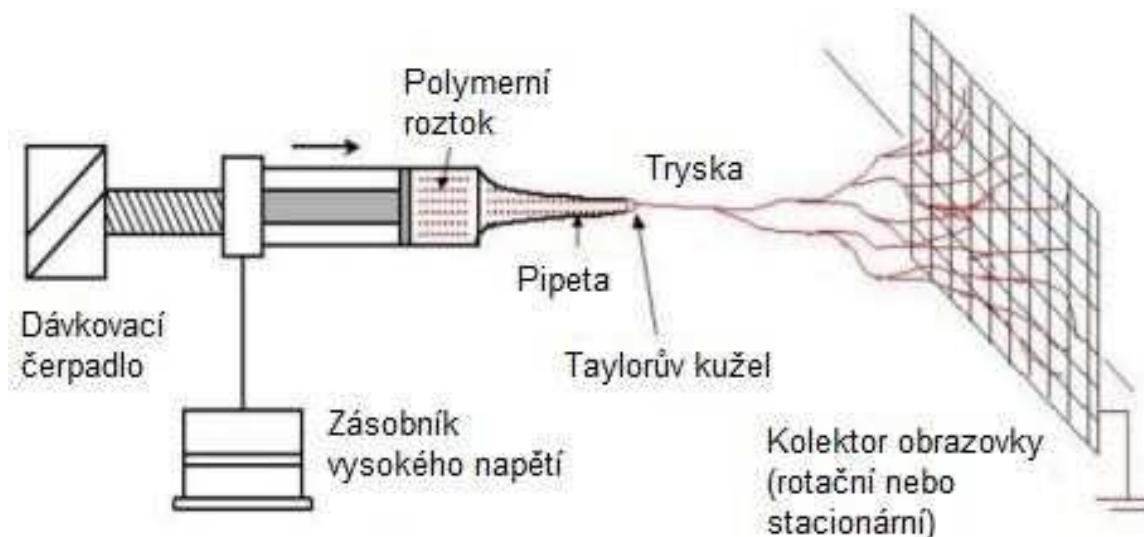
Nanovláknna bývají označována za materiály třetího tisíciletí, které mají přinést revoluci v medicíně, elektronice, automobilovém průmyslu, filtraci, ochraně životního prostředí a řadě dalších oblastí. Jsou rovněž i předmětem fyzikálního studia k vývoji senzorů, v biologii k výrobě náhradních tkání, pro filtraci bakterií, virů, krvinek apod. Jeví se jako perspektivní materiály vláken polymerních, keramických, kovových i uhlíkových v nejrůznějších strukturách. Jde o nové fyzikální objekty, které zasluhují pozornost.

Počátky historie nanovláken sahají do konce 19.století a jsou produktem náhody při pokusech s elektrostatickým předením. První patenty na elektrostatické zvlákňování se objevily již v letech 1934 až 1944.

Nanotextilie jsou tvořeny nanovláknny, jejichž průměr je menší než 1 mikrometr, obvykle 50–500 nm. Takto tenká vlákna je možné sledovat pouze pod elektronovým mikroskopem. Na Technické univerzitě v Liberci (TUL) byla před několika lety vynalezena a patentována technologie Nanospider, která umožňuje průmyslovou výrobu netkaných nanotextilií pomocí elektrospiningu (elektrostatického zvlákňování). Princip výroby spočívá ve vytahování nanovláken z polymerního roztoku v silném elektrostatickém poli. Výhradním partnerem TUL pro další rozvoj technologie se stala společnost Elmarco, která současně získala exkluzivní licenci na výrobu a prodej zařízení Nanospider [22, 23, 24].

#### **2.1.2 Výroba nanovláken**

Jednou v podstatě velmi jednoduchou metodou výroby nanovláken je tak zvané elektrostatické zvlákňování (anglicky Electrospinning) v principu známé již od počátku 20.století.



Obr. 2.1: Elektrostatické zvlákňování [33].

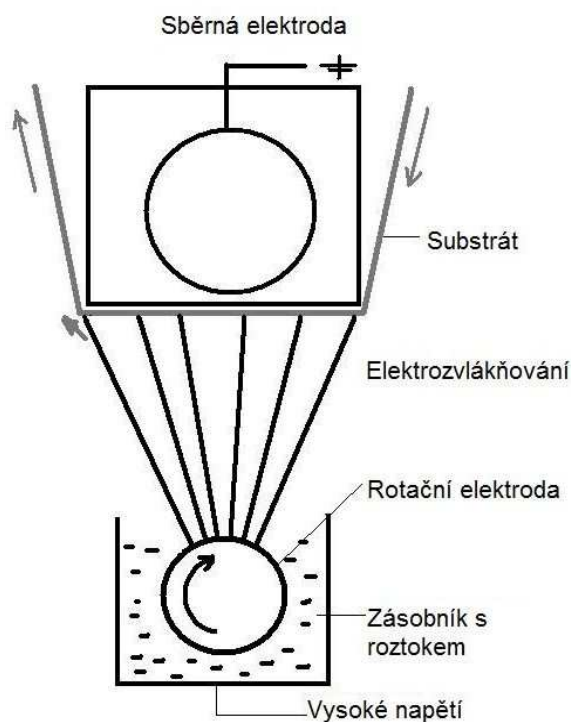
**Princip procesu:**

V procesu elektrostatického zvlákňování se využívá vysokého napětí pro tvorbu elektricky nabitého proudu polymerních roztoků nebo rozpouštědel. S roztokem polymeru je spojena vysokovoltážní elektroda. Roztok se odstředí přes kapiláru (zvlákňovací trysku). Díky vysokovoltážnímu elektrickému poli mezi špičkou kapiláry a uzemněného kolektoru (sběrného nosiče) pak Taylorův kužel, který se tvoří na špičce kapiláry, vyrábí vlákna o submikronovém průměru. Jak se nabitý proud přibližuje k protější sběrné elektrodě (kolektoru), začíná zrychlovat, štěpit se a ztenčovat se. Polymerový roztok se vypařuje a proudy se přetvářejí na pevná vlákna, která pak tvoří spojenou vrstvu vláken na povrchu [33].

**2.1.3 Princip technologie Nanospider**

Princip Nanospideru je založen na objevu, že je možné vytvořit Taylorův proud také z tenké vrstvy roztoku polymeru. Na rozdíl od ostatních metod Nanospider nepoužívá žádných trysek ani kapilár pro tvorbu vláken, ale používá válec. Válec je částečně ponořený v roztoku polymeru a jak se otáčí, nanáší na sebe určité množství roztoku polymeru, to je přinášeno na vrchní část válce, kde se tvoří Taylorův kužel – počátek tvorby nanovláken. Taylorovy proudy jsou vytvářeny blízko vedle sebe po celé délce válce, čímž je dosaženo vysoké výrobní kapacity zvlákňování hlavy Nanospideru. Proud roztoku polymeru jsou poté odpařením rozpouštědla přeměňovány a stávají se pevnými nanovláknami před tím, než dosáhnou protější sběrné elektrody [26].





Obr. 2.2: Schematické znázornění nanospideru [32].



Obr. 2.3: Válec ponořený v roztoku polymeru [26].

#### 2.1.4 Vlastnosti nanovláken a použití

Nanomateriály jsou porézní a tzv. dýchají. Na druhou stranu, velikosti pórů jsou příliš malé na to, aby propustily jakékoli bakterie, či dokonce viry. Nanovláknenné textilie tedy vykazují vynikající filtrační účinnost, a to při nízkém tlakovém spádu. Tato vlastnost je předurčuje k tomu, aby se nanovláknena stala základem pro tzv. superfiltreační

média. Ta pak najdou své místo ve filtrech pro čisté prostory laboratoří, chirurgické sály a další prostory, kde jsou nejvyšší nároky na čistotu ovzduší bez bakterií a ostatních mikroorganismů či mikročastic.

Struktura nanovláknenné textilie je podobná struktuře hmoty lidské tkáně, a proto nanovláknena nalezla využití i v medicíně. Textilie z nanovláken mohou být použity ke krytí ran, kde zajišťují průnik kyslíku, odtok exsudátu (tj. zánětlivého výpotku z krevních a mízních cest) a současně brání bakteriím ve vstupu do rány. Zároveň na takové krycí textilie mohou být navázány některé podpůrné látky – antimikrobiální a hojení urychlující léčiva.

V rámci tkáňového inženýrství pak mohou být nanovláknena využita pro rekonstrukci kůže, kostí, cév, svalů i nervové tkáně. Mezi další pokročilé způsoby využití vlastností nanovláken v oblasti biomedicíny patří i doručování a řízené uvolňování léčiv či buněk, které využívá extrémně vysokého povrchu nanovláken - jako např. buňky produkující inzulin u cukrovky do slinivky břišní, nebo silikonové implantáty v kosmetice.

Nanovláknenné textilie též vykazují výborné absorpční schopnosti zvuku ve slyšitelném spektru, tzn. velmi dobře pohlcují zvuky. Díky těmto vlastnostem pravděpodobně najdou široké využití při odhlučňování interiérů v automobilovém, leteckém a stavebním průmyslu.

Vynikající mechanické vlastnosti materiálu z nanovláken v poměru k jeho váze nabízí také potenciální využití nanovláken pro výrobu kompozitů (materiály, vzniklé umělým složením různých materiálů). Průměry nanovláken jsou výrazně menší než vlnová délka světla, z čehož vyplývá, že nanokompozitní materiály se stanou transparentními, tj. budou průhledné – lidskému oku neviditelné. Kompozity z karbonových nanovláken mohou v budoucnu představovat supermateriály s dosud nepřekonanými pevnostními charakteristikami. Pozitivní výsledky počátečních testů karbonizace nanovláken pak otevírají další možnosti jejich využití jako katalyzátorů [25].

## 2.2 Polyamidová vlákna

Polyamidová vlákna (PA) jsou po polyesterových vláknech nejdůležitější skupinou syntetických vláken [11].

## 2.2.1 Historie

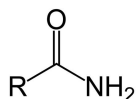
Dr. Wallace Carothers a jeho kolegové se ve 30. letech 20. století věnovali v experimentálním středisku firmy DuPont studiu lineárních polymerních molekul. Výsledkem jejich pokusů s kyselinou adipovou a hexametylendiaminem byly polyamidy s vyšším bodem tání. Tento typ polyamidů byl nazván Nylon (PA 6.6) – první syntetické vlákno na světě. Nylon měl okamžitý komerční úspěch. V květnu 1940, kdy byly nylonové dámské punčochy uvedeny na americký trh, se jich za jediný den prodalo 5 miliónů párů! Právě po úspěšné syntéze nylonu se začalo schylovat ke druhé světové válce a jeho výroba se přiklonila k vojenskému využití. Japonci hrozili zablokováním dovozu čínského hedvábí používaného na výrobu padáků. Nově vyvinutá nylonová vlákna byla však pro výrobu vojenských padáků a sítí proti moskytům vhodnější než drahé hedvábí [12, 14].

Carothers dále studoval polykondenzaci kyseliny  $\varepsilon$ -aminokapronové, ale protože kyselina nebyla dostatečně čistá, nepodařilo se mu vytvořit vláknotvorný polymer ani při použití katalyzátorů. V roce 1937 Paul Schlack dokázal, že  $\varepsilon$ -kaprolaktam je schopný polymerace, a tím otevřel cestu vývoji polyamidového vlákna Perlonu (Nylonu 6) v Německu [12].

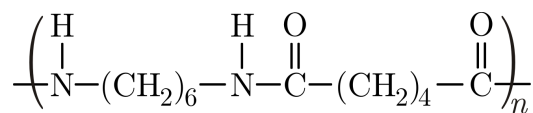
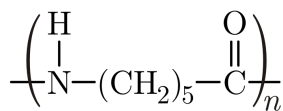
Po roce 1945 začala výroba Nylonu 6 a 6.6 i v dalších zemích. V ČSSR se vyráběl pod názvem winop (podle výzkumného týmu Wichterle – Novotný – Procházka) ale později byl přejmenován na Silon. Tento materiál je také známý pod obchodními názvy dederon (výroba v bývalé NDR) nebo kapron (Sovětský svaz).

## 2.2.2 Struktura vlákna

Polyamidová vlákna jsou lineární makromolekulární sloučeniny, tvořené řetězcem několika metylenových skupin  $-\text{CH}_2-$ , ve kterých se pravidelně opakuje tzv. amidová skupina.



Dva nejrozšířenější typy jsou polyamid 6 (PA 6) a polyamid 6.6 (PA 6.6). Čísla v označení polymeru znamenají počet uhlíků (C) v monomeru. Pokud je PA ze dvou monomerů, první číslo určuje počet atomů uhlíku v diaminu, druhé v dikarboxylové kyselině, např. PA 6.6 je polyamid z hexametylendiaminu a kyseliny adipové.

**Nylon 66****Nylon 6**

Obr. 2.4: Strukturní vzorec PA 6 (Nylon 6) a PA 6.6 (Nylon 66) [19].

Nejdůležitější výchozí surovinou pro polyamidy je fenol. Lze ho získat buď z benzénu nebo přímo při karbonizačním zpracování uhlí.

Polyamid typu 6.6 je nejdůležitějším zástupcem polyamidů vyráběných polykondenzací diaminů a dikarboxylových kyselin. PA 6.6 má ve srovnání s PA 6 výhodu ve vyšší teplotě tání (256°C), poněkud vyšší pevnosti a nižší navlhavosti. PA 66 slouží v širokém měřítku jako konstrukční termoplast i jako materiál pro výrobu vláken a fólií [14].

Polyamid typu 6 (Nylon 6 a dříve Silon) je kondenzačním produktem kyseliny ε-aminokapronové. Je to tvrdá, světle žlutá hmota, tající při 215 až 220 °C na kapalinu o velmi nízké viskozitě. Má dobré mechanické vlastnosti, nízký koeficient tření a výbornou otěruvzdornost, dobrou rázovou houževnatost a elektroizolační vlastnosti. Nevýhodou je značná navlhavost. Používá se pro výrobu vláken i jako konstrukční materiál [14].

### 2.2.3 Výroba vlákna

PA 6 se zvlákňuje z roztaveného polymeru protlačováním tryskami do šachty s následným dloužením a praním (zbavování monomeru).

#### Postup výroby (zvlákňování):

- 1) **tavení** (270°C) - bez přístupu vzduchu
- 2) **protlačování** tryskami a odtahování 800 - 1000 m/min (chladicí šachta) - tavenina nebo roztok polymeru je protlačen otvory ve zvlákňovací trysce. Následuje deformace kapalného paprsku průtahem u trysky a postupné tuhnutí ve zvlákňovací šachtě.

Fázová přeměna na tuhé vlákno probíhá:

- a) ochlazením pod teplotu tání

- b) odpařením rozpouštědla
- c) vysrážením vlivem srážecí lázně (zvlákňování za mokra)

Výsledkem je nedloužené vlákno, které je v nestabilním stavu s malou orientací řetězců a v čase velmi rychle křehne.

- 3) **dloužení** - nastává orientace řetězců a polymerních segmentů do směru osy vlákna a případná krystalizace. Dloužící poměr tj. poměr mezi délkou dlouženého a nedlouženého stejného úseku vlákna je obvykle  $\lambda = 3-5$  (vlákna typu LOI), výjimečně  $\lambda = 10$ . U speciálních vláken však může být podstatně vyšší. V nedlouženém vlákně je náhodná orientace řetězců, tj. pouze 33 % z nich je ve směru osy vlákna. Ve dlouženém vlákně je kolem 80–90 % řetězců orientováno ve směru osy vlákna. Dloužení tedy vede ke zvýšení pevnosti a snížení tažnosti a vzniku vlákně (fibrilární) struktury.

- a) dloužení za studena - (heterogenní – adiabatické) - (deformace 180 – 350 %) - během dloužení se posuvem řetězců po sobě vytvoří dostatečné teplo, aby bylo možno vlákno protáhnout – dloužení s krčkem



Obr. 2.5: Vlákno dloužené za studena [17].

- b) dloužení za tepla - (homogenní) - (deformace 300 - 600%) - vláknům je potřeba dodat tepelnou energii, která umožní protažení vláken – kuželovité dloužení



Obr. 2.6: Vlákno dloužené za tepla [17]

- 4) **fixace** – účelem fixace je ustálení rozměrů vláken (omezení sráživosti vlivem snahy řetězců k vrácení se do původních poloh, relaxace napětí ve vláknech a stabilizace struktury (vznik větších krystalů).
- a) izotonická fixace - dochází ke srážení vlákna, retrakci řetězců, relaxaci napětí a rekrytalizaci, která tento stav fixuje. Klesá pevnost a roste tažnost. Prakticky se realizuje ve volném stavu, kdy nejsou omezeny rozměrové změny.
  - b) izometrická fixace - nedochází k rozměrovým změnám. Dochází k relaxaci napětí spojené s prokluzem řetězců a krystalizaci za napětí. Nemění se orientace a pevnost. Prakticky se realizuje při konstantní délce, kdy se vlákna nemohou deformovat.
  - c) dodloužení – provádí se dodatečná tahová deformace. Vlivem teploty však napětí relaxuje a dochází k rekrytalizaci [15].
- 5) **aviváž** (nános preparace) – účelem preparace je snížení tření mezi vlákny a snížení tření vláken o pracovní orgány.

Dále se používají kombinace prostředků pro úpravu hladkosti povrchu, úpravu soudržnosti vláken a antistatickou úpravu [16].

## 2.2.4 Vlastnosti polyamidu

Vlákna jsou lehká, neobyčejně pevná, tažná a pružná. Odolné v oděru, pevné a tvarově stálé, čehož se využívá u polyamidových koberců a potahových látek. Houževnatost vláken způsobuje nežádoucí žmolovitost.

Polyamidy jsou odolné proti běžným rozpouštědlům (např. aceton, alkohol, benzon), olejům, tukům, všem alkáliím a většině sloučenin kyselin. Nejsou ovšem odolné vůči koncentrovaným kyselinám [20].

Polyamidy obsahují relativně velký podíl vody, který se v závislosti na typu a oblasti užití může dle relativní vlhkosti vzduchu měnit. Pouze s určitým podílem vlhkosti si polyamidy zachovávají svou úplnou pružnost, tuhost a rázovou pevnost [20].

Polyamid přijímá téměř všechny druhy textilních barviv. Nevýhodou je malá odolnost proti vlivům světla a povětrnosti (žloutnutí) a snadné nabíjení statickou elektřinou.

Hladký nebo tvarovaný polyamidový multifil se využívá především k výrobě dámských punčoch a ve směsích s jinými materiály se často používá pro zvýšení pevnosti zatěžovaných míst (špičky a paty bavlněných ponožek). Dále se polyamidy využívají pro výrobu podlahovin a sportovního oblečení. Široké uplatnění mají i v technickém sektoru (dopravní pásy, lana, sítě, filtry, chirurgické nitě).

Dále jsou polyamidová nanovlákná využívána pro výrobu na omak příjemných a pohodlných potahových látek pro nábytkářský a automobilový průmysl (pneumatikové kordy), tepelně izolační výplně oděvních výrobků a příkrývek, nášlapné vrstvy kobereců, mimo jiné i pro výrobu extrémně odolných ochranných oděvů, kombinéz pro piloty tryskových letadel, průmyslové elektro a oděru odolné izolace.

Stále dokonalejší polyamidová vlákna jsou dnes spojována s kvalitou, pohodlím, funkčností a designem, což byly dříve vlastnosti přisuzované pouze přírodním vláknům [30, 31].

## **2.3 Metoda sol-gel**

### **2.3.1 Úvod**

Historie metody sol-gel začala už v roce 1824, kdy byla popsána syntéza chloridu křemičitého a v roce 1845 syntéza tetraethoxysilanu (TEOS). Teprve v roce 1939 byl udělen první patent na přípravu oxidových vrstev touto metodou na výrobu antireflexních vrstev na fotografické čočky [1, 2].

Metoda sol-gel se stále rozvíjela a začátkem padesátých let začala příprava keramických materiálů. V sedmdesátých letech se začaly vyrábět plochá skla o velikosti několika plošných metrů s reflexními a později s antireflexními úpravami povrchu [3,2].

Od konce sedmdesátých let vzrostl velký zájem o tuto metodu, začal se zvětšovat počet výzkumů a využití. Materiály připravené metodou sol-gel ve formě vrstev, vláken, monolitických materiálů a prášků se začaly využívat nejen v keramickém a sklářském průmyslu, ale i v optice, mikroelektronice, vojenství atd. [3].

Sol-gel metoda má rozsáhlé uplatnění v mnoha oblastech výzkumu a vývoje nových typů materiálů i v praxi. Umožňuje přípravu zcela nových struktur, které nemohou být syntetizovány za použití jiných metod a rozšiřuje možnosti aplikace řady klasických materiálů. Často se využívá pro syntézu anorganických oxidových sítí a hybridních anorganicko-organických kompozitů typu ORMOCER, v kterých je

organický materiál ukotven do anorganické matrice. Materiály připravené touto metodou našly mimo jiné rozsáhlé uplatnění jako sorbenty, nosiče katalyzátorů a plniva [5].

### 2.3.2 Základní pojmy

#### Sol

Sol je tvořen pevnými částicemi s rozměry v řádu stovek nm, často se jedná o kovové soli suspendované v kapalně fázi. V typickém vodném sol–procesu je prekursor podroben sérii hydrolytických a polymeračních reakcí. Tímto způsobem částice kondenzují a v roztoku vznikají pevné makromolekuly.

Sol je nepříliš koncentrovaný koloidní roztok, za daných podmínek relativně stabilní. Pro dlouhodobější použití jej musíme stabilizovat. Stabilizace elektrické dvojvrstvy a solvatace povrchů je základní podmínka pro omezení kontaktu koloidních částic mezi sebou. Velmi však závisí na konkrétních podmínkách solu, hlavně na přítomnosti iontů ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ), pH prostředí, přítomnosti povrchově aktivních látek (ovlivňují povrchové napětí rozpouštědla), a jakým způsobem se stabilizace projeví. Bez stabilizace dojde k reakcím mezi koloidními částicemi a k rychlému vzniku gelu [1,3].

#### Gel

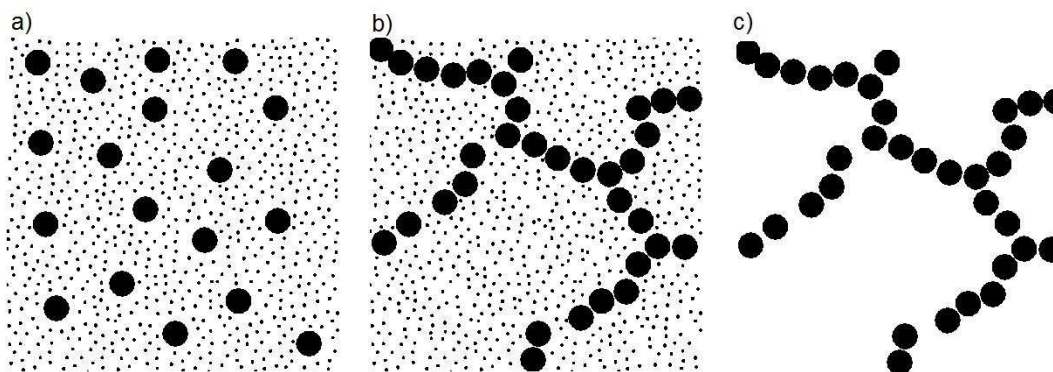
Mezi částicemi disperzního podílu dochází v závislosti na změně podmínek nebo i samovolně k vzájemným interakcím, jejichž důsledkem je prostorové propojení. Tento proces se nazývá gelace (želatinace) a projevuje se růstem viskozity, až sol prakticky ztuhne. Přestože se jedná o soustavu s kapalným disperzním prostředím, má některé vlastnosti charakteristické pro látky tuhé (tvar, pružnost). Výsledný produkt se nazývá gel a jeho struktura je tvořena prostorovou vysoce porézní sítí, v jejích pórech je rozpouštědlo. Charakteristickou vlastností většiny gelů je schopnost se opakovaně obnovit po rozrušení zesítené struktury. Tento jev se nazývá tixotropie. U gelů připravených metodou sol-gel se však tento jev nevyskytuje a navíc v případě mechanického porušení zesítené struktury dochází k nevratným změnám [3].



### Xerogel

Jestliže gelu odstraníme opatrným odpařením všechno rozpouštědlo, struktura gelu se zpevní a v pórech bude místo rozpouštědla vzduch. Výsledný tuhý materiál se nazývá xerogel a vyznačuje se vysoce porézní strukturou a velkým měrným povrchem. Velikost pórů a i měrný povrch závisí na podmínkách přípravy. Nejznámějším xerogelem je silikagel, připravovaný gelací solů vodního skla [3].

Na následujících obrázcích je znázorněna struktura solů, gelu a xerogelu:



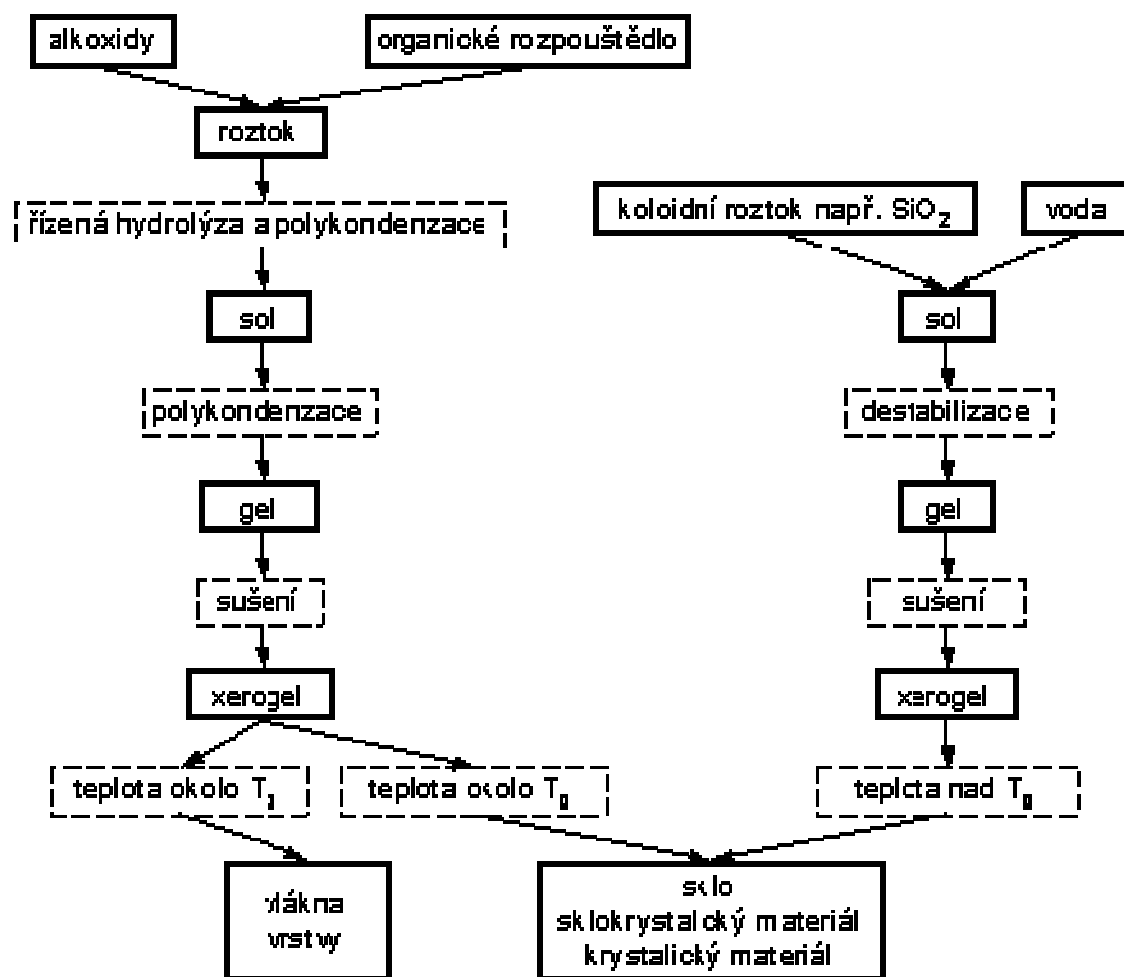
Obr. 2.7: Schematické vyjádření struktury solů a) a gelu b) a xerogelu c) [3].

Legenda: ● - částice disperzního podílu, ⋯ - rozpouštědlo

### 2.3.3 Princip

Pod pojmem metoda sol-gel rozumíme skupinu postupů přípravy oxidických a příbuzných materiálů, jejichž společnými znaky jsou homogenizace výchozích složek ve formě roztoku, jejich převod na sol a následně na gel při zachování jejich homogenity. [4]

Podle výchozích surovin můžeme postupy přípravy metodou sol-gel rozdělit do dvou skupin. V první skupině jsou postupy vycházející z alkoxidů a v druhé skupině ze stabilizovaných vodných solů oxidů, například ze solů oxidu křemičitého [3]. Obě skupiny se liší jak výchozími surovinami, tak i probíhajícími reakcemi [3]. Obecné schéma přípravy je uvedeno na obrázku 2.8.

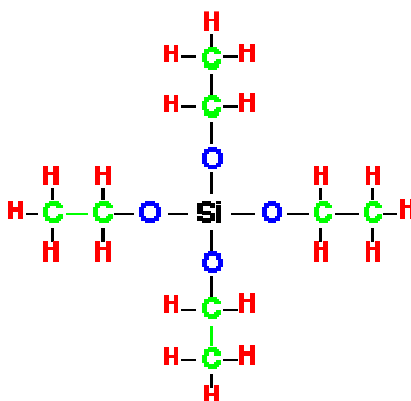


Obr. 2.8: Schéma přípravy materiálů metodou sol-gel [6].

V první fázi přípravy je hydrolýzou a současně probíhající polykondenzací připraven z homogenního roztoku sol. Ten je poté převeden na gel, následuje úplné odpaření rozpouštědla a vzniká xerogel. Následující zhutnění vyžaduje velmi přesné dodržování optimálního programu při tepelném zpracování, jinak dojde k prasknutí vzorku. Prášky se většinou připravují rychlým usušením rozprášeného solu nebo speciálními postupy. V případě anorganicko-organických materiálů může být zhutnění dokončeno i chemickou polymerací vhodných organických reaktivních skupin UV zářením nebo katalyzátorem [3].

### 2.3.4 Suroviny pro metodu sol-gel

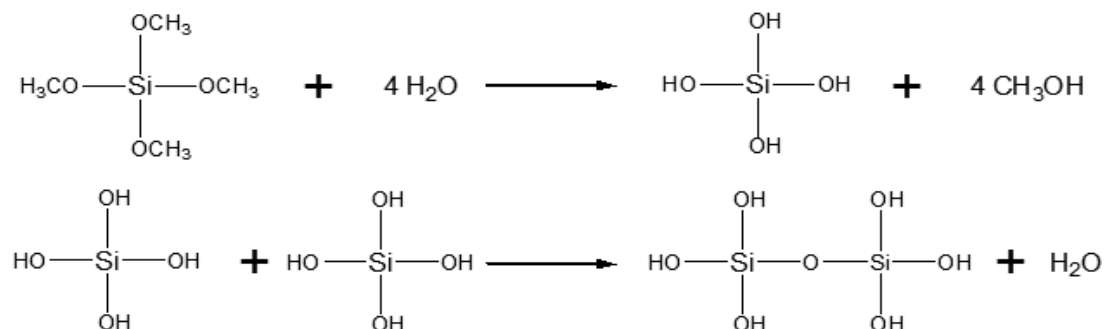
Nejdůležitějšími výchozími surovinami pro přípravu speciálních materiálů metodou sol-gel jsou alkoxidy. Tyto sloučeniny na pomezí organické a anorganické chemie jsou odvozeny od alkoholů náhradou slabě kyselého vodíku ve skupině C – O – H atomem kovu (Si, Ti, Al, Zr, Na, ...) nebo i nekovu (B, P, ...) [3]. Dva nejběžněji používané alkoxidy jsou tetraethoxysilan a tetraisopropyl titanátu. Pro metodu sol-gel je vazba C – O – (Si, Ti, Al, P, ...) velmi důležitá, protože její hydrolyzou začínají reakce vedoucí k tvorbě solu.



Obr. 2.9: Struktura tetraethoxysilanu (TEOS) [21].

Alkoxidy jsou poměrně teplotně stabilní kapalné nebo pevné látky, které lze většinou i destilovat nebo sublimovat, ale velmi snadno reagují i se stopami vody, přičemž dochází k jejich rozkladu. Proto je nutné při práci s nimi zabránit i přístupu vzdušné vlhkosti. Alkoxidy se v rychlosti reakce se stopami vlhkosti značně liší. S tetraethoxysilanem lze pracovat v běžných laboratorních podmínkách, tetraisopropyl titanit již vyžaduje propracovanější laboratorní techniku, ale s alkoxidy hliníku je nutné pracovat pouze v suchém boxu. V bezvodných organických rozpouštědlech, zvláště alkoholech, je většina alkoxidů poměrně dobře rozpustná na pravé roztoky. Tím je zajištěna homogenizace surovin ve vícekomponentních směsích na molekulární úrovni.

Hydrolyza a polykondenzace reaguje ve vodném prostředí podle následujících rovností:



Druhým hlavním typem vstupních surovin pro metodu sol-gel jsou stabilizované soly, převážně ve vodném prostředí. Nejznámějším solem tohoto typu je roztok vodního skla, vzniklý rozpuštěním skla o složení  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,5 \text{SiO}_2$  ve vodě. Komerčně se dodává i kyselě stabilizovaný sol oxidu křemičitého s obchodním názvem Tosil nebo zahraniční Ludox.

Jako suroviny pro vnesení oxidů kovů do výsledného produktu se vedle alkoksidů, které jsou zpravidla velmi drahé, případně nedostupné, používají i soli nebo komplexní sloučeniny těchto prvků rozpustné v alkoholech. Ze solí to jsou hlavně octany a v menší míře dusičnany nebo chloridy a z komplexních sloučenin to jsou hlavně acetylacetonáty.

Nejběžněji používanými rozpouštědly jsou ethanol a isopropylalkohol (propan-2-ol) a pro stabilizované soly voda. Jiná rozpouštědla se uplatňují jen v omezené míře. Pokud se pro přípravu solů používají alkoksidy, rozpouštědla musí být bezvodná. Někteří dodavatelé chemikálií běžně dodávají bezvodný ethanol nebo isopropylalkohol s garantovaným obsahem vody do 0,1 nebo 0,2 hmotn.%, což je pro běžnou práci s alkoksidy křemíku a také s alkoksidy titanu dostačující [3].

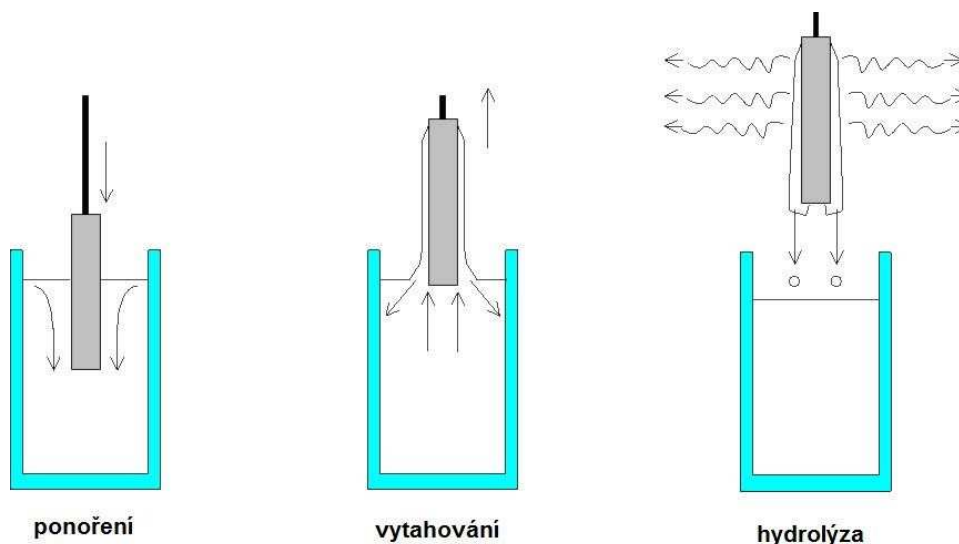
### 2.3.5 Nanášení vrstev na substrát

Pro nanášení vrstev na substrát existuje dnes široká škála metod. Záleží hlavně na velikosti a tvaru substrátu a na technologických požadavcích. Mezi nejrozšířenější metody, určené pro výzkum i výrobu, patří technika dip-coating (vytahování) a spin-coating (odstředování). Dalšími metodami určenými hlavně pro výrobu, mohou být například spray-coating (sprejování), flow-coating (nalévání), capillary-coating nebo roll-coating [3, 6].

Technika dip-coating (vytahování) je proces, ve kterém je substrát nejprve ponořen do solu a poté z něho vytahován konstantní rychlostí za dané teploty a daných atmosférických podmínek. K tomuto procesu se používá přístroj s regulovaným motorkem, jehož otáčky se převádějí na pravidelný pohyb. Substrát je zavěšen na lanku a uspořádání musí zabránit chvění a nepravidelnostem pohybu. Tato technika byla poprvé použita pro nanášení vrstev metodou sol-gel již v 70. letech a bylo jí věnováno mnoho pozornosti. Dnes patří tato technika k nejrozšířenějším [3, 7].

Potahování se skládá ze tří kroků (obr. 2.10):

- ponoření substrátu do solu
- vytažení
- dokončení hydrolyzy a odpařování rozpouštědla z povrchu [3].



Obr. 2.10: Metoda nanášení vrstev technikou dip-coating [7].

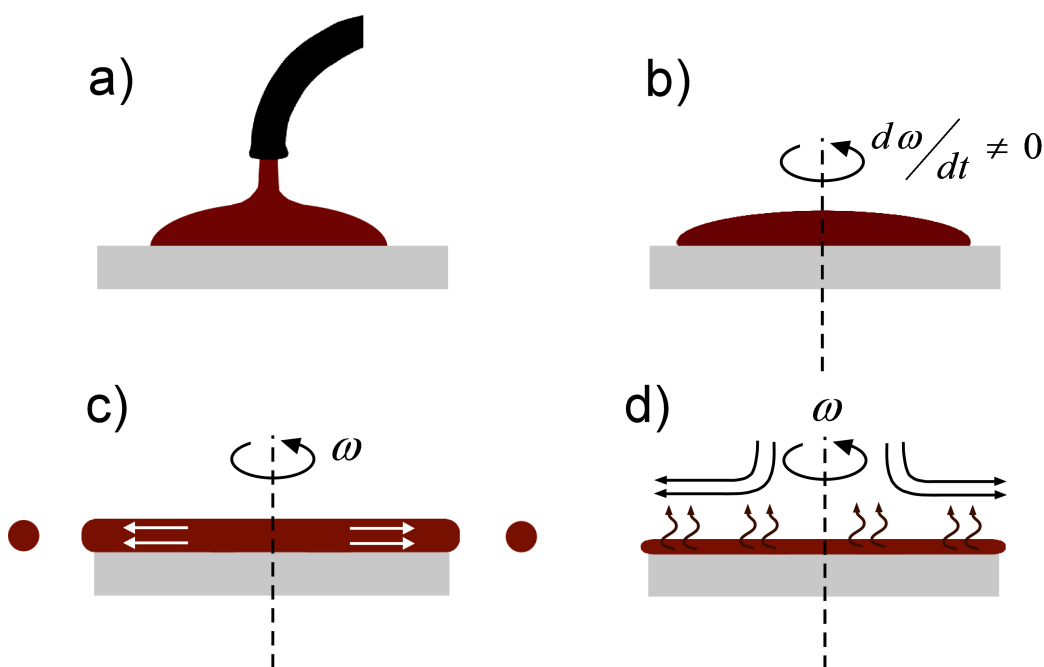
Ihned po nanesení vrstvy nebo vytažení vlákna dochází k postupnému odpaření rozpouštědla, reakci s vlhkostí z okolního prostředí a přechodu solu na tuhý gel. Tento gel však obsahuje vedle složek budoucího materiálu i vázané organické zbytky a velké množství hydroxylových skupin a je vysoce porézní. Vznik gelu při přípravě vrstev nebo vláken je velmi rychlý, naproti tomu při přípravě masivních vzorků touto metodou je technologicky nejobtížnější fází a navazující sušení je velmi časově náročné [8].

Závěrečnou operací přípravy je zhutnění vysušeného gelu (xerogelu) tepelným zpracováním, které však probíhá při mnohem nižších teplotách než klasické tavení. [8].

Při technologii spin-coating rotuje substrát kolem vlastní osy, která by měla být kolmá na nanášenou plochu. Na rotující substrát je nanesen sol. Během rotování substrátu dochází k úletu přebytečné kapaliny. Se snižující se tloušťkou filmu klesá množství odletující kapaliny, jelikož roste množství netěkavých složek ve vrstvě a s tím i viskozita systému. Výhodou této metody je rovnoměrná tloušťka filmu, která se pohybuje v rozmezí od několika stovek nanometrů až do 10 mikrometrů. Tato metoda byla vyvinuta pro takzvaná skla „spin-on“, která se vyráběla pro mikroelektroniku nebo pro skla s rotační symetrií, např. optické čočky[6].

Technika spin-coating se skládá ze 4 kroků (obr. 2.11):

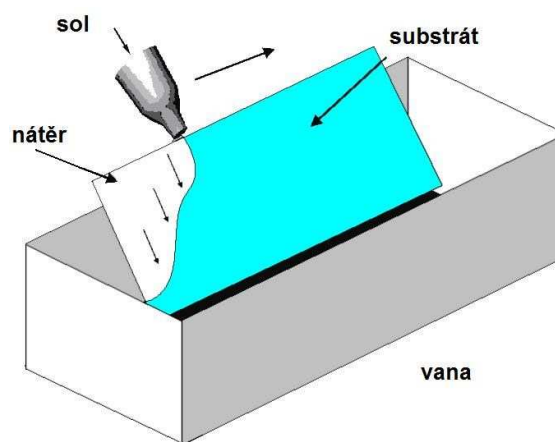
- nanesení
- radiální tok solu
- úlet přebytečných kapek
- hydrolyza a odpařování rozpouštědla [3]



Obr. 2.11: Technika spin-coating [10].

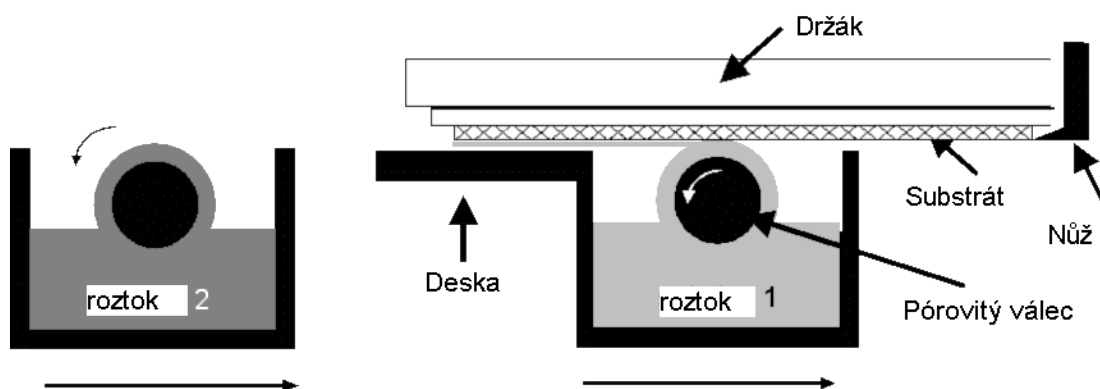
Technika flow-coating (nalévání) je technika, kdy je na substrát souvisle nanášen roztok, který pokrývá celý jeho povrch (obr. 2.12). Tloušťka nanesené vrstvy závisí na úhlu nanášení, viskozitě nanášené kapaliny a rychlosti odpařování rozpouštědla. V dnešní době se tato technika používá pro nanášení vrstev z polykarbonátu na automobilová skla a pro modifikaci vlastností plochých skel. Takto

technika má dvě velké výhody. Jednou z nich je možnost nanášení vrstev i na zakřivené povrchy, druhou pak možnost nanášet na velkých plochách [3].



Obr. 2.12: Tvorba vrstvy technikou flow-coating [7].

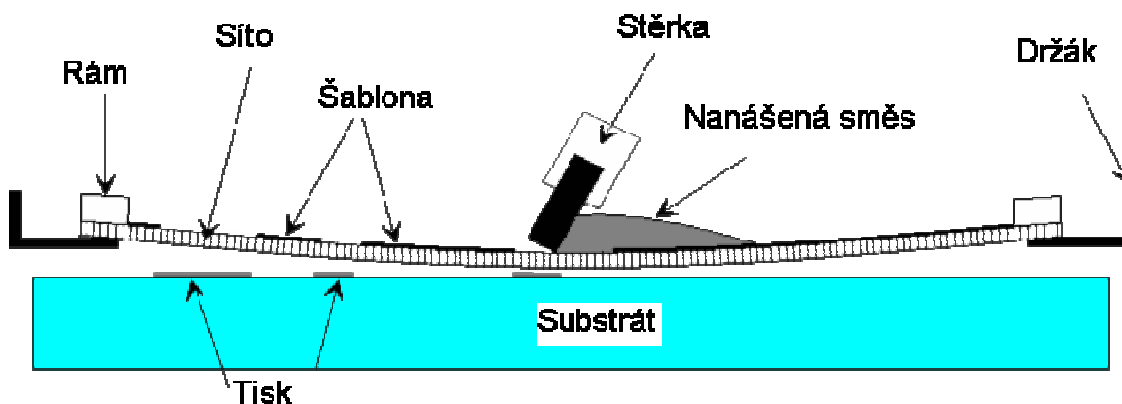
Technika capillary-coating byla vyvinuta firmou Floch a Convac Co a má eliminovat některé nevýhody předchozích technik (obr 2.13). Touto technikou je možné připravit výrobky vysoké optické kvality, jako je tomu u metody dip-coating, za úplného využití solu. Sol je nanášen na substrát z povrchu rotujícího pórovitého válce, na kterém samovolně ulpívá. Touto metodou jsou vyráběna dielektrická zrcadla, a to potažením několika různými vrstvami [3].



Obr. 2.13: Technika capillary-coating [7].

Technika sítotisku, v anglické literatuře nazývaná printing, je v dnešní době v průmyslu velmi používaná. Tímto způsobem se potahují například automobilová či

dekorativní skla nebo skleněná dvířka sporáků. Princip techniky je znázorněn na obr. 2.14.[3]



Obr. 2.14: Technika sítotisku [7].

### 2.3.6 Anorganicko-organické materiály

Novou netradiční oblastí materiálů připravovaných metodou sol-gel jsou anorganicko-organické materiály, pro jejichž přípravu se používají specifické postupy. Tyto materiály se nazývají také hybridní a lze je rozdělit do dvou skupin podle charakteru vazby mezi anorganickou a organickou částí. U prvního typu jsou mezi těmito částmi pouze slabé van der Waalsovy síly nebo vodíková vazba a organická část je relativně slabě vázána. Izolované organické molekuly nebo polymery jsou v anorganické síti spíše stericky zadržovány a povrchové části materiálu mohou být o organickou část ochuzeny případným vyluhováním. Tento typ materiálu vzniká prostým uzavřením organických částí do anorganické sítě při gelaci a v některých případech lze organickou část rozpuštěním v rozpouštědle odstranit. Materiál je prakticky tvořen dvěma (nebo více) složkami vzájemně promísenými na molekulární úrovni a výsledné vlastnosti materiálu jsou prostou kombinací vlastností částí.

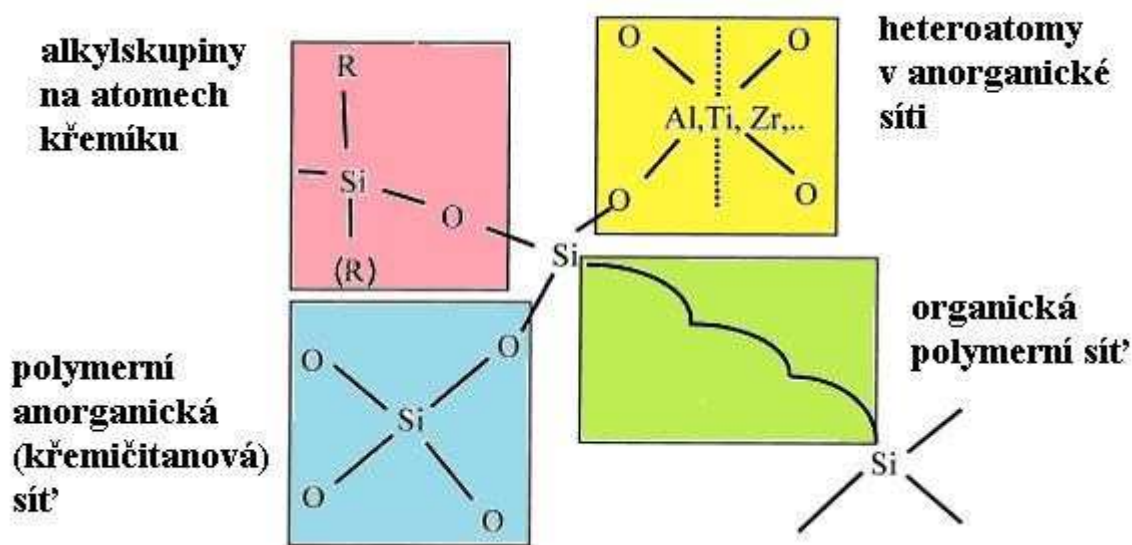
Do tohoto typu anorganicko-organických materiálů byly zabudovány například organická barviva, ale také biochemické látky (antigeny, enzymy) nebo i buňky a byly zkoušeny jako prosté nosiče těchto látek nebo jako specifické senzory.

Ve druhém typu jsou mezi organickou a anorganickou částí klasické kovalentní vazby (s různou polaritou až s přechodem do iontové vazby) a výsledný materiál může mít velmi rozdílné vlastnosti proti typickým vlastnostem čistě organických nebo anorganických materiálů. V tomto případě je získán kvalitativně nový materiál často s unikátními mechanickými, chemickými nebo fyzikálními vlastnostmi jinak



nezískatelnými. Některé typy těchto materiálů se blíží klasickým polysiloxanům (silikonům). Ve většině případů je vazba mezi anorganickou a organickou částí materiálu realizována kovalentní vazbou Si – C a z hlediska fázového se v tomto případě nejedná o kompozity, ale o hybridní anorganicko-organické polymery tvořící jednu velkou makromolekulu.

Řada těchto materiálů je patentována a objevují se již v technické praxi pod různými názvy podle výrobců, například ORMOCER (ORganically MODified CERamic) nebo ORMOSIL (ORganically MODified SILica) [3].



Obr. 2.15: Schematické znázornění struktury výsledného anorganicko-organického materiálu [3].

### 2.3.7 Využití anorganicko-organických vrstev v textilním průmyslu

Anorganicko-organické vrstvy mají v textilním průmyslu potenciálně široký okruh aplikací. Mezi zajímavé aplikace patří použití hybridních vrstev se začleněným fotochromním barvivem k výrobě fotochromních textilií. Tkaniny s touto vrstvou podstupují reversibilní barevnou změnu v závislosti na osvětlení UV zářením a dají se využít jako efektní nebo kamuflážní oblečení.

Již řadu let se metodou sol-gel vyrábějí i velmi svérázné anorganicko-organické hybridní polymery, například s označením ORMOCER. V těchto materiálech jsou na atomy křemíku, titanu a dalších typicky anorganických prvků navázány různé organické funkční skupiny včetně fenyl nebo epoxyskupin. Tyto materiály slouží jako povlaky odolné proti poškrábání nebo jako materiál na brýlová skla [8].

Povlaky Ormocer v provedení Abrasil mají odolnost vůči poškrábání a opotřebení blízkou sklu. U transparentních organických polymerů používaných k optickým aplikacím, např. polymethylmetakrylátu (PMMA neboli plexisklo), polykarbonátu (PC) nebo v blízké budoucnosti i cykloolefinových kopolymerů (COC), lze bezbarvými laky Abrasil v tloušťce vrstvy několik  $\mu\text{m}$  zvýšit jejich odolnost vůči otěru 2- až 10násobně. První praktickou aplikací se staly lehké a cenově výhodné čtecí lupy nejrůznějších tvarů a velikostí, vyráběné vstřikováním z polykarbonátu. Na svou obrovskou příležitost povlaky tohoto typu čekají v aplikaci na automobilová skla - čelní a reflektorová skla z polykarbonátu. Mělo by jít o multifunkční povlak, kde dominuje odolnost vůči opotřebení ve spojení s protizamlžovacími (antifogging) a antireflexními účinky [39].

Dalším využitím jsou ochranné a antiabrazivní vrstvy. U relativně málo odolných polymerních materiálů zvyšují odolnost v oděru a opotřebení a zároveň snižují degradaci povětrnostními vlivy. Anorganické a anorganicko-organické vrstvy poskytují povrchy s vynikající odolností proti abrazi a opotřebení a ochranu proti degradaci vlivem prostředí [8].

Nový směr výzkumu představují vrstvy, které se vyznačují aktivní odezvou na působení vnějších podnětů (chemické, tepelné, elektrické, UV a IR záření).

Samočistící textilie je možné vyrobit nanesením tenkých vrstev s nanočásticemi  $\text{TiO}_2$ . Působením UV záření a vzdušného kyslíku dochází k fotokatalytickému efektu a oxidačnímu rozkladu nečistot (organických látek) a mikroorganismů na vodu a  $\text{CO}_2$  [39].

### 3 Experimentální část

#### 3.1 Použité chemikálie a materiály

##### CHEMIKÁLIE:

##### SOL NA BÁZI TETRAETHOXYSILANU

- zkratka TEOS
- dodavatel Centrum organické chemie s.r.o, Pardubice

##### ETHYLENE GLYCOL BUTYL ETHER

- zkratka EGBE
- rozpouštědlo
- dodavatel Sigma-Aldrich

##### KYSELINA MRAVENČÍ

- vzorec  $\text{HCOOH}$
- nasycená monokarboxylová kyselina
- bezbarvá kapalina
- dodavatel Penta Chrudim

##### KYSELINA OCTOVÁ

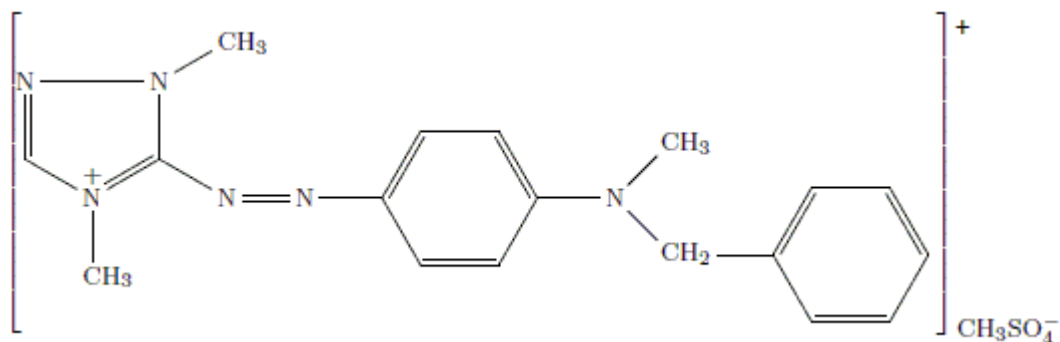
- vzorec  $\text{CH}_3\text{COOH}$
- slabá organická kyselina
- bezbarvá kapalina ostrého zápachu

##### SPOLION 8

- dodavatel Enaspol a.s.
- anionaktivní smáčecí prostředek

**BARVIVA:**Astrazon Rot FBL

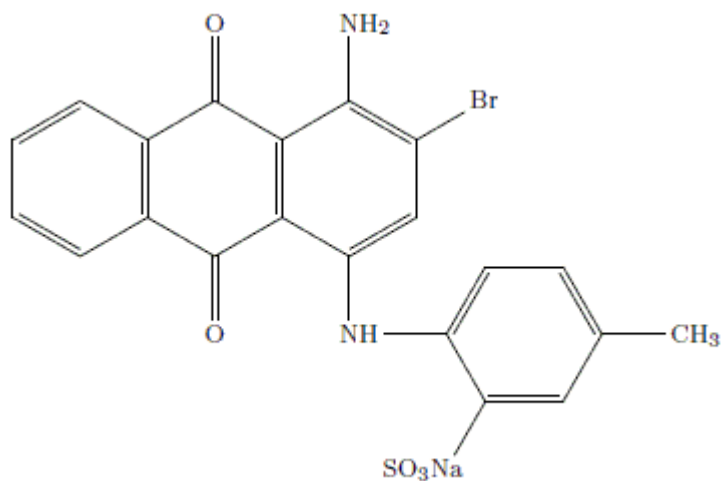
C.I. 46 Basic Red, chemická třída: kationické barvivo, struktura je uvedena na obr. 3.1.



Obr. 3.1: Basic Red

Midlonová modř = Rybalnylová modř N-LB

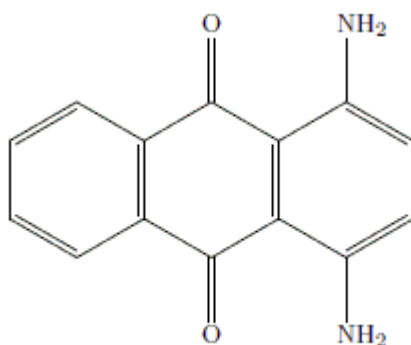
C. I. Acid Blue 78, chemická třída: kyselé barvivo, struktura je uvedena na obr. 3.2.



Obr. 3.2: Acid Blue

Ostacetová Violet' PR

C. I. Disperse Violet 1, chemická třída: disperzní barvivo, struktura je uvedena na obr. 3.3.



Obr. 3.3: Disperse Violet 1

**MATERIÁLY:**

- nanovlákná z polyamidu 6 – plošná hmotnost  $5\text{g/m}^2$  (výrobce Elmarco)
- polyethylenové zkumavky
- hliníkový držák o průměru 15 cm
- podložní sklíčko

**3.2 Příprava vrstvy****3.2.1 Příprava solu**

Sol na bázi tetraethoxysilanu (TEOS) AS 3 byl poskytnut z Centra organické chemie s.r.o, Pardubice.

Při přípravě solu bylo třeba omezit přístup vzdušné vlhkosti, aby nedocházelo k neřízené hydrolyze.

Ze solu byly připraveny různé koncentrace, které vznikly zředěním ethylen glykol butyl etherem a jsou uvedeny v tabulce 3.1.

Tab. 3. 1: Koncentrace solu

Koncentrace [%]	EGBE [ml]	TEOS [ml]	Celkový objem [ml]
1	19,8	0,2	20
5	19,0	1,0	20
10	9,0	1,0	10
20	4,0	1,0	5,0
40	1,5	1,0	2,5
50	1,0	1,0	2,0

Nejprve bylo připraveno 6 polyethylenových zkumavek, do kterých bylo odměřeno potřebné množství EGBE. Následovalo přidání vypočítaného množství solu, roztok byl řádně protřepán a přikryt hliníkovou fólií. Po té následovalo nanášení na vzorky.

### 3.2.2 Nanesení hybridní vrstvy

- 1) Soly v umělohmotných zkumavkách, byly přikryty hliníkovou fólií, z důvodu zamezení průniku vzdušné vlhkosti a byly protřepány. Před každým nanesením vrstvy byl sol znovu protřepán.
- 2) Každý vzorek polyamidových nanovláken byl upevněn na hliníkový držák o průměru 15cm.
- 3) Sol byl na vzorek nanesen nakapáním pipetou o objemu 40 $\mu$ l
- 4) Vzorek byl ponechán 15 minut v hliníkovém držáku, aby došlo k odpaření rozpouštědla a dokončila se hydrolýza
- 5) Po uplynutí doby, byl vzorek umístěn, i s držákem, do předem vyhřáté pece, po dobu 15minut při 180°C
- 6) Po tepelném zpracování byl držák odstraněn a vzorky byly uloženy do exsikátoru.

## 3.3 Použité metody

### 3.3.1 Rastrovací elektronová mikroskopie

Rastrovací elektronový mikroskop (SEM – scanning elektron microscope) je znám poměrně dlouho. Je používán v mnoha vědeckotechnických oborech a mezi jeho hlavní přednosti je počítána možnost přímého pozorování objektů nepropustných pro elektrony, jednoduchá příprava preparátů, vysoká rozlišovací schopnost a rozsah zvětšení, vynikající hloubka ostroty a plastičnost obrazu [28].

Činnost rastrovacího elektronového mikroskopu je založena na použití úzkého svazku elektronů emitovaných ze žhavené katody a urychlovaných v elektronové trysce tvořené systémem katoda – Wehneltův válec – anoda. Paprsek je dále zpracován elektromagnetickými čočkami a je rozmítán po povrchu pozorovaného objektu. Synchronně s tímto svazkem elektronů je rozmítán elektronový svazek paprsku v pozorovací obrazovce.

Interakcí elektronového svazku s povrchem pozorovaného objektu vznikají sekundární elektrony (zároveň s odraženými elektrony, fotony aj.). Tyto po detekci a zesílení modulují jas elektronového paprsku v pozorovací obrazovce, takže na obrazovce vznikne obraz odpovídající povrchu pozorovaného vzorku. Sekundární elektrony zdůrazňují povrchové nerovnosti a reliéf povrchu. Naproti tomu zpětně odražené elektrony rozlišují průměrné atomové číslo ve snímkaném místě a světlejší oblast znamená přítomnost těžších prvků.

Rozlišovací schopnost se u SEM pohybuje podle použitého urychlovacího napětí a zvětšení řádově v  $10^1$  nm. Klasický SEM pracuje s vakuem min.  $10^{-2}$  Pa a ve většině případů je nutno použít speciální přípravy preparátů, zejména jeho naprášení kovem pro odvod elektrického náboje [28].

### **Příprava materiálu a postup měření:**

Vzorky byly nejprve nalepeny na pracovní stůl a poté umístěny do zařízení SCD 030, kde proběhlo jejich naprášení tenkou vrstvou zlata o tloušťce 10 až 30 nm, kvůli zamezení nabíjení jejich povrchů. Takto připravené preparáty byly umístěny do vakuové komory mikroskopu.

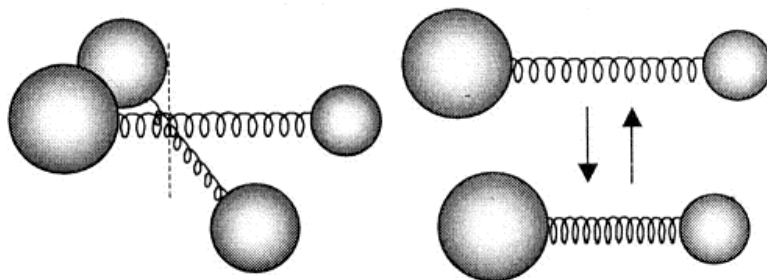
Byly pořízeny fotografie povrchů PA nanovláken s hybridní vrstvou a pro srovnání i vzorek bez hybridní vrstvy. Příprava vzorků je uvedena v kap. 3.2.

Pořízení fotografií bylo prováděno ing. Janou Grabmüllerovou na přístroji TESCAN - digital mikroskopy.

### **3.3.2 Infračervená spektroskopie**

Infračervená spektroskopie je analytická technika určená především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. Tato technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Infračerveným zářením je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0,78 až 1000  $\mu\text{m}$ , což odpovídá rozsahu vlnových čísel 12800 až  $10\text{ cm}^{-1}$ . Celá oblast bývá rozdělena na blízkou (NIR, 12800 až  $4000\text{ cm}^{-1}$ ), střední (MIR,  $4000$  až  $200\text{ cm}^{-1}$ ) a vzdálenou infračervenou oblast (FIR,  $200$  až  $10\text{ cm}^{-1}$ ), přičemž nejpoužívanější je střední oblast [27].

Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly.



Obr. 3.4: Rotace dvouatomové molekuly [40].

Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti prošlé nebo absorbované energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance (T) nebo jednotkách absorbance (A), na vlnové délce dopadajícího záření. Transmitance (propustnost) je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem (I), k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje ( $I_0$ ). Absorbance je definována jako dekadický logaritmus  $1/T$ . Závislost energie na vlnové délce záření je logaritmická, proto se používá vlnčet, který je definován jako převrácená hodnota vlnové délky a tedy uvedená závislost energie na vlnočtu bude funkcí lineární [27].

Absorpční pásy mající vrcholy v intervalu  $4000$  až  $1500\text{ cm}^{-1}$  jsou vhodné pro identifikaci funkčních skupin (např.  $\text{-OH}$ ,  $\text{C=O}$ ,  $\text{N-H}$ ,  $\text{CH}_3$  aj.). Pásy v oblasti  $1500$  až  $400\text{ cm}^{-1}$  jsou nazývané oblastí „otisku palce“ (fingerprint region). Pomocí „Search programů“ a digitalizovaných knihoven infračervených spekter je možno identifikovat neznámou analyzovanou látku [27].

Infračervená spektroskopie je používána k identifikaci chemické struktury látek již od 30. let 20. století. Avšak spektrometry pracující na principu rozkladu světla (disperzní spektrometry) neumožňovaly analýzu silně absorbujících matric. Analýza pevných vzorků byla většinou omezena na práškové materiály, které byly měřeny ve formě směsi s halogenidy alkalických kovů lisované do tenkých tablet nebo jako suspenze prášku v lehkém alifatickém oleji mezi okénky z monokrystalů halogenidů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin. Kapalně i plynné vzorky bylo možno měřit v zásadě bez omezení. S rozvojem výpočetní techniky v 80. letech 20. století došlo k praktickému rozšíření infračervených spektrometrů s Fourierovou transformací (FTIR spektrometry). Jedná se o přístroje pracující na principu interference spektra, které na rozdíl od disperzních přístrojů měří interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem. Tyto přístroje vyžadují matematickou metodu Fourierovy



transformace k získání klasického spektrálního záznamu. FTIR spektrometry vykazují celou řadu výhod. Při měření dopadá na detektor vždy celý svazek záření. Takové uspořádání umožňuje i experimenty, při nichž dochází k velkým energetickým ztrátám, tj. měření silně absorbujících vzorků nebo měření s nástavci pro analýzu pevných či kapalných vzorků v odraženém světle – reflektanční infračervená spektroskopie. Rozvoj FTIR spektrometrie umožnil i rozvoj infračervené mikroskopie [27].

Tato metoda byla použita pro identifikaci nanosené vrstvy na PA nanovláčkách. Měření bylo provedeno na přístrojích Spectrum-One FT-IR (spektrometer firmy PERKIN ELMER instruments) Ing. Janou Müllerovou, Ph.D..

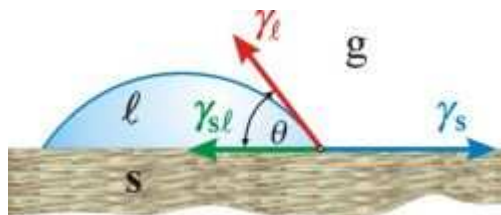
### 3.3.3 Měření kontaktního úhlu

Smáčivost je velmi důležitou vlastností a je charakterizována jako schopnost kapaliny pronikat do vnitřních struktur systému nebo schopnost kapaliny rozprostírat se po povrchu pevné látky vlivem kapilárních sil. Je ovlivněna řadou faktorů:

- povrchová energie kapaliny a pevné látky
- mezipovrchová energie na rozhraní kapaliny a pevné látky
- adheze
- fyzikálně-chemický charakter struktury povrchu pevné látky (velikost povrchu, drsnost povrchu, čistota povrchu, chemické složení, .....)
- fyzikálně-chemický charakter kapaliny
- teplota.

Smáčecí charakteristiky jsou obvykle vyjadřovány pomocí kontaktního úhlu.

Kontaktní úhel vzniká při interakci kapalin s pevnými látkami. Je-li systém v klidu, vzniká statický kontaktní úhel, je-li v pohybu, vzniká dynamický. Systém v klidu je v rovnováze - nízkoenergetický stav. Stabilní rovnováha vzniká, je-li pevná látka homogenní, planární a nedeformovaná. Pak se formuje rovnovážný kontaktní úhel. Je-li pevná látka heterogenní, systém se může nacházet v metastabilních stavech a kontaktní úhel se pak nazývá metastabilní.



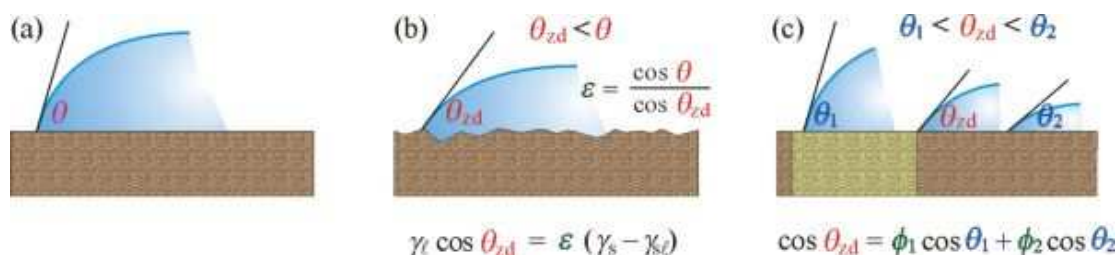
Obr. 3.5: Kapka kapaliny na tuhém povrchu [34].

Vztah mezi úhlem smáčení  $\theta$  a jednotlivými mezifázovými energiemi je dán Youngovou rovnicí:

$$\gamma_l \cdot \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{sl} \quad (1)$$

kde:  $\gamma_l$  a  $\gamma_s$  - povrchové energie kapaliny a tuhé látky,

$\gamma_{sl}$  - mezifázová energie tuhá látka-kapalina



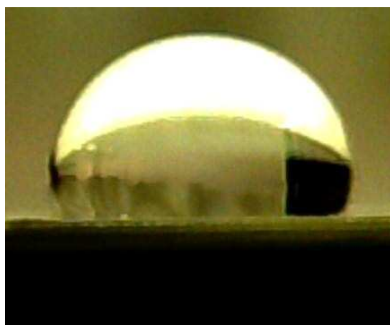
Obr. 3.6: Kontaktní úhel dobře smáčející kapaliny (a) na čistém hladkém povrchu, (b) na drsném povrchu, (c) na chemicky heterogenním povrchu ( $\phi_1$ , popř.  $\phi_2$  jsou podíly částí povrchu, které se liší chemickým složením, na nichž má uvažovaná kapalina úhel smáčení  $\theta_1$ , popř.  $\theta_2$ ) [34].

Kontaktní úhel byl měřen na přístroji Advex See Systém (obr. 3.7). Jedná se o přístroj pro poměrně rychlé měření statického kontaktního úhlu metodou sedící kapky podpořený CCD kamerou pro počítačové vyhodnocení, jak samotné hodnoty kontaktního úhlu, také možnosti kalkulace povrchové energie, a jejich součástí, využívající různé matematické modely, dle počtu a vlastností zvolených smáčecích kapalin. Systém uvádí možnou chybu měření. Profily kapek je možno exportovat ve formě obrázků jako důkazový materiál.

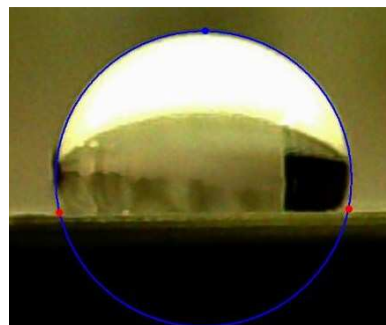


Obr. 3.7: Advex See System (Surface energy evaluation systém) k měření kontaktního úhlu kapkovou metodou [35].

Principem měření je nanesení kapky na vzorek, který je upevněn na stolku See Systemu a snímání CCD kamerou. Dále je třemi body opsána kružnice metodou nejmenších čtverců, která by měla charakterizovat tvar kapky. Je možné přiřadit více bodů, aby co nejlépe vystihovaly tvar kapky. Rovněž se vyznačí rozhraní mezi kapalinou a tuhou látkou. Kontaktní úhel je pak vyhodnocen jako tangenta opsané kružnice.



Obr. 3.8: Nanesená kapka



Obr. 3.9: Kapka s opsanou kružnicí

#### **Příprava materiálu a postup měření:**

Na měřicí stolek See Systemu byl vložen vzorek PA nanovláken a na něj mikropipetou o objemu 10  $\mu\text{l}$  aplikována kapka destilované vody. Pomocí zaostřovacích a polohovacích šroubů na stolku See Systemu byla kapka nastavena přibližně na střed snímaného obrázku, který se nám zobrazuje pomocí software. V tento okamžik bylo spuštěno snímání experimentu spouštěcím tlačítkem.

Následovalo označení dvou bodů myší, kde se kraj kapky stýká se substrátem. Dále byl přidán ještě jeden bod libovolně po obvodu kapky a obrázek byl analyzován.

Měření kontaktního úhlu bylo provedeno na polyamidových nanovlákních s nanesenými vrstvami solu v různých koncentracích. Popis přípravy vzorků byl popsán v kap. 3.2. Pro srovnání byly proměřeny i vlastnosti vzorků bez nanesených vrstev. Pro každý typ vzorku bylo provedeno 9 měření. Každý vzorek byl snímán okamžitě, po 1,5s a po 3s. Naměřené hodnoty byly zpracovány v EXCELU, vypočítány intervaly spolehlivosti (95%) průměru a data byly vyneseny do grafu.

### 3.3.4 Měření prodyšnosti

Prodyšnost je schopnost textilie odvádět teplo z oděvního systému ventilací. U letních například sportovních oděvů je tato schopnost textilie žádoucí, opakem jsou sportovní oděvy, kdy se snažíme vytvořené teplo uvnitř udržet.

Prodyšnost je definována jako rychlost proudu vzduchu kolmo na zkušební vzorek při specifikovaných podmínkách pro zkušební plochu, tlakový spád a dobu dle normy ČSN EN ISO 9237.

K měření prodyšnosti byl použit přístroj TEXTTEST FX 3300 (obr. 3.10), který je výrobkem firmy TEXTTEST AG. Jeho princip spočívá ve vytvoření tlakového rozdílu mezi oběma povrchy testované textilie a měření takto vyvolaného průtoku vzduchu. Testovaná plocha činí 5 cm<sup>2</sup> nebo 20 cm<sup>2</sup>. Jedná se o nedestrukční metodu, vzorek se vkládá vcelku. Prodyšnost je dána vztahem:

$$P_r = \frac{Q}{A}, \quad (2)$$

kde:  $P_r$  ... prodyšnost (l/m<sup>2</sup>/s),

$Q$  ... tok vzduchu (m<sup>3</sup>/sec)

$A$  ... plocha vrstvy kolmá ke směru toku (m<sup>2</sup>).



Obr. 3.10: TEXTTEST FX 3300

**Příprava materiálu a postup měření:**

Vzorek byl upevněn pomocí upínací páky přes zkušební hlavu přístroje. Pomocí spouštěcího tlačítka začalo automaticky pracovat vakuové čerpadlo. Po několika sekundách se na panelu zobrazila naměřená hodnota prodyšnosti v navolených jednotkách. Podtlak byl zvolen 200 Pa podle normy pro technické textilie.

Měření probíhalo v laboratoři při teplotě 22°C a relativní vlhkosti vzduchu 27%. Testováno bylo 8 druhů vzorků o velikosti 10x10 cm. Přístroj, na kterém proběhlo měření, je umístěn na Katedře hodnocení textilií.

Naměřené hodnoty prodyšnosti byly zpracovány do grafu. V grafu jsou znázorněny všechny vzorky o různých koncentracích.

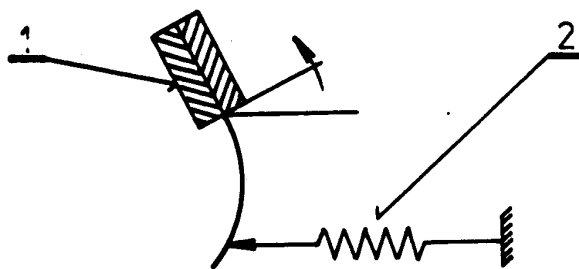
**3.3.5 Stanovení tuhosti v ohybu**

Tuhost v ohybu je fyzikální veličina, popisující odpor textilie proti deformaci (ohýbání) vnějším zatížením. Toto vnější zatížení je vyvozováno buď osamělou silou nebo spojitým obtížením vyvolaným plošnou měrnou hmotností. Tuhost v ohybu se vyjadřuje jako ohybový moment  $M_O$  v mN.cm.

Z definice vyplývá, že je potřeba znát tuhost v ohybu textilie zejména v případech, kde je textilie používána na vyztužení výrobku (např. prsní část přednice pánského saka) nebo naopak když má mít textilie tuhost co nejmenší a má být splývavá (např. tkanina na dámskou sukni, závěsová bytová textilie.) Odpor textilie proti ohýbání tedy úzce souvisí se splývavostí a je určen konstrukcí textilie (tkanina, pletenina, hustota plošné textilie) a její úpravou (např. naškrobením, podlepením nebo kašírováním).

Metoda, která podává informaci o okamžité tuhosti plošné textilie, je metoda statická, pro niž byl zkonstruován přístroj TH5 (československý patent), který tuhost ohybu stanoví z měření síly odporu textilie proti ohýbání [29].

Přístroj TH 5 snímá sílu, kterou proužek textilie vyvine na měřící prvek. Proužek má normou stanovenou délku **l** a šířku **b**. Metoda je znázorněna na obr. 3.11.



Obr. 3.11: Měření tuhosti v ohybu plošné textilie na přístroji TH 5.

Proužek textilie je upnut do čelisti **1**, která se při měření natáčí. Proužek textilie vyvozuje sílu na měřicí prvek **2**, který registruje sílu na rameni **1** (vzdálenost bodu opření proužku textilie o měřicí člen a upnutí textilie do čelisti **1**) [30].

Měření tuhosti bylo provedeno na polyamidových nanovláčkách s nanesenými vrstvami solu v různých koncentracích. Popis přípravy vzorků byl popsán v kap. 3.2. Pro srovnání byly proměřeny i vlastnosti textilií bez nanesených vrstev. Pro každý typ vzorku byla provedena čtyři měření. Z naměřených dat byl vypočten ohybový moment  $M_o$  [mN.cm] a jeho intervaly spolehlivosti (95%) pro střední hodnotu.

#### **Příprava materiálu a postup měření:**

Předem klimatizované vzorky o rozměrech 2,5 x 5 cm byly ponechány v prostředí laboratoře 24 hod a následně byly postupně vloženy do čelisti tak, aby se horní okraj vzorku kryl s horním okrajem čelisti. Přístroj byl uveden do činnosti a po samočinném zastavení přístroje byla odečtena maximální dosažená hodnota síly. Po odečtení se vypnutím spínače vrátila čelist do výchozí polohy.

Pro výpočet tuhosti v ohybu byl použit vztah (3):

$$M_o = F_1 \cdot K \quad (3)$$

kde:  $M_o$  ... ohybový moment pro šířku vzorku 1 cm [mN.cm]

$F_1$  ... maximální dosažená hodnota síly [N]

$K$  ... konstanta vypočtená ze vztahu  $K = L/b$  (pro konkrétní podmínky  $K=0,604$ )

$L$  ... délka měřeného vzorku při výchylce  $60^\circ$  od hrany čelisti k čidlu zkušebního přístroje  $L = 1,51$  cm

$b$  .... pracovní šířka vzorku  $b = 2,5$  cm.

### 3.3.6 Testování oděru

Oděr bývá častou příčinou ztráty užitných vlastností. Dochází k němu při styku plochy textilie s jinou textilií nebo drsným povrchem. Odírají se jednotlivá vlákna, ulamují se, odpadávají, ucpávají se póry textilie, prodírají se vazné body textilie a textilie se rozpadá.

Zkoušky odolnosti v oděru jsou simulační zkoušky, které napodobují, jak dlouho textilie snese namáhání (odírání) při praktickém používání (nošení, povlečení na postel, technické užívání, atd.). Toto namáhání může být realizováno jako odírání textilie o textilií, odírání textilie o hladký pevný povrch (židle, hrana stolu), odírání textilie o drsný pevný povrch (cihly, tvárnice v případě pracovních oděvů a pracovních pomůcek). Simulaci skutečného oděru lze provést odíráním o brusné papíry, kartáče, normované textilie, atd. [36].

Zkoušení odolnosti v oděru bylo provedeno na přístroji pro zjišťování odolnosti plošných textilií v oděru a žmolkovitosti Nu-Martindale 864 (obr. 3.12). Výrobce přístroje je James H. Heal & Co. Ltd., Halifax, England. Zkoušení bylo provedeno na katedře textilních materiálů podle normy ISO 12947, která platí pro zjišťování úbytku hmotnosti vzorku u všech druhů plošných textilií včetně netkaných, avšak s výjimkou plošných textilií, u kterých je deklarována nízká životnost z hlediska oděru.



Obr. 3.12: Nu-Martindale 864

**Příprava materiálu a postup měření:**

Předem klimatizované vzorky byly ponechány v laboratoři 18h. Poté byli vystřiženy vzorky o průměru 38 mm a byly vloženy lící stranou do upínacích kroužků držáků. Zkoumané vzorky měly menší plošnou hmotnost než  $500\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ , proto byla na zkoumaný vzorek umístěna podložka z pěnového materiálu. Vzorky byly následně zváženy s přesností na 1 mg. Upínací kroužek držáku vzorku byl vložen do upínacího zařízení na rámu přístroje a přístroj byl uveden do chodu. Po určitém počtu otáček byl vzorek vyjmut a přesně zvážen. Pro každý vzorek bylo provedeno měření v rozsahu 0-90 otáček. Z naměřených dat byl vytvořen graf a tabulka která je uvedena v příloze.

**3.3.7 Barvicí test**

Barvení textilií bylo provádělo na předem modifikované vzorky viz. kapitola 3.2. Byla vybrána tři barviva Astrazon ROT FBL, Ostacetová Violet PR a Midlonová modř jejich popis a strukturní vzorce jsou v kapitole 3.1.1. Všechny roztoky barviv byly připraveny stejným způsobem.

**Barvicí předpis:**

- poměr lázně: 1: 200
- 5g/l barviva
- 3g/l kyseliny octové
- teplota barvení 80°C
- doba barvení 20s
- závěrečné zpracování: oplach v destilované vodě

Do lázně o objemu 200 ml byl přidán 1g barviva a 0,6 ml kyseliny octové. Lázeň byla přelita do termostatické patrony a zahřáta na 80°C. Jednotlivé vzorky byly ponořeny do lázně na 20s, poté byly vyjmuty a propláchnuty v destilované vodě. Vzorky byly proměřeny na přístroji Datacolor.

**3.3.8 Měření remisí**

Remise je schopnost barevného materiálu odrážet světlo, které je v určitém spektrálním složení vnímáno lidským okem jako konečná barva textilie. Na remisi se podílí podstatnou měrou barvivo upevněné na vlákne a jen nepatrnou měrou vlákno



samotné. Bílá textilie odráží téměř všechno světlo na ni dopadající, černá téměř vše absorbuje.

Remisi materiálu, lze objektivně změřit pomocí spektrofotometru. Pro každou vlnovou délku lze změřit hodnotu remise dopadajícího záření a z těchto údajů získat remisní křivku. Pomocí remisních hodnot a remisní křivky je možné porovnávat dosažená vybarvení, určovat koncentraci barviva na vláknech a vypočítávat barvicí receptury. Při výpočtu koncentrace barviva na vláknech z remisní křivky jde v podstatě o nalezení vztahu mezi remisí barevného materiálu a koncentrací barviva na textilním vláknech. Tuto závislost řeší tzv. Kubelka – Munkova funkce.

Sytost vybarvení se objektivně vyjadřuje jako K/S hodnota z Kubelka – Munkovy rovnice a určuje se z procenta remise R [%] při vlnové délce odpovídající maximální absorpci světla [37,38].

Obarvené vzorky byly proměřeny na remisním spektrofotometru od firmy Datacolor. Výsledná data remisních křivek z Datacoloru byla zpracována v programu EXCEL. Vybraná vlnová délka odpovídající minimu remise (resp. absorpčnímu maximu) byla přepočtena na K/S hodnotu pomocí Kubelka – Munkovy funkce:

$$K / S = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (4)$$

kde: K.....absorpční koeficient [-]

S.....rozptylový koeficient [-]

R.....remise [-].

### 3.3.9 Chemická odolnost

Polyamidy jsou rozpustné v silných kyselinách, kyselině mravenčí, octovém fenolu a chlorovaných fenolech. Pro zkoušku chemické odolnosti nanesené hybridní vrstvy na PA nanovlákněch byla použita kyselina mravenčí.

#### Použité chemikálie:

- Kyselina mravenčí 85-87%
- SPOLION 8 lg/l
- Poměr lázně: 1:100

**Příprava materiálu a postup zkoušky:**

Vzorky připravené podle kapitoly 3.2 byly nastříhány na 5x5 cm. Do připravené kádinky o velikosti 100 ml bylo odměřeno potřebné množství smáčidla a destilované vody. Vzorek byl položen na připravené podložní sklíčko a pipetou o objemu 10 µl na něj byla aplikována kapka koncentrované kyseliny mravenčí. Působení kyseliny trvalo 3 sekundy a po té byl vzorek ihned smočen v lázni se smáčidlem. Vzorky byly umístěny na filtrační papír a po úplném usušení následovalo vyhodnocení zkoušky, prostřednictvím obrázků provedených scannerem.

**3.3.10 Srážení nanovláken****Příprava vzorků:**

PA nanovlákná o rozměrech 5x10 cm byla smotána do tenké příze. Na přízi bylo zavěšeno závaží o hmotnosti 3,97g a přesně změřena délka příze. Příze byla vložena do předem vyhřáté pece na 90°C a vytahována po 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 minutách. Po každém vytažení byla přesně změřena délka a naměřené výsledky byly zpracovány do grafu. Druhé měření probíhalo stejným způsobem pouze při teplotě 150°C.

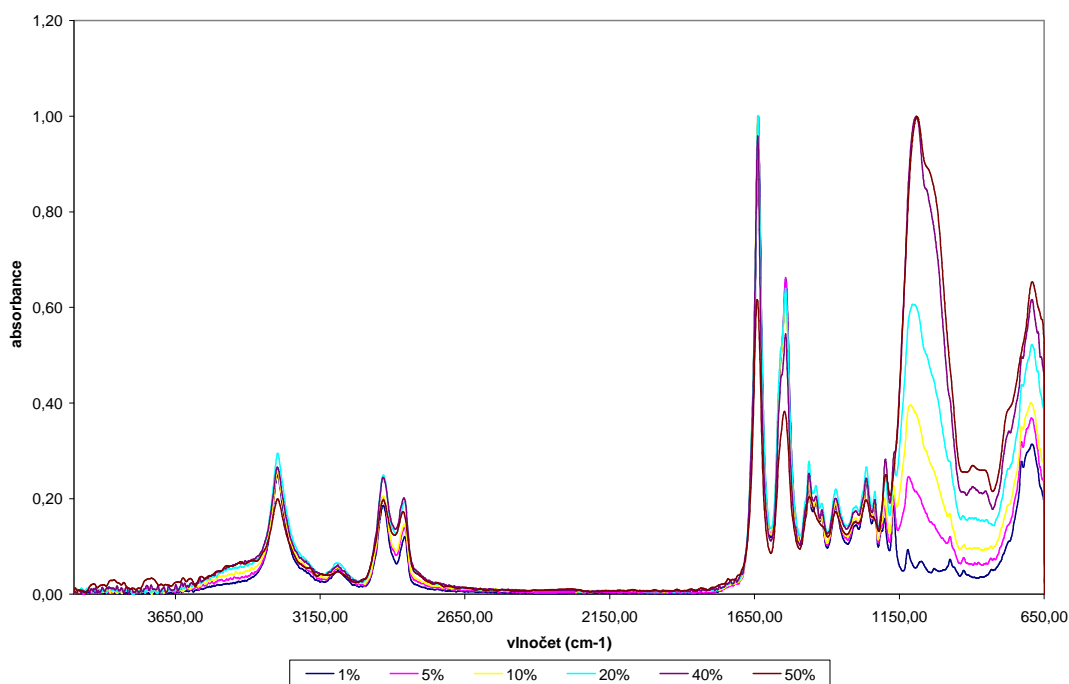
## 4 Výsledky a diskuze

### 4.1 Mechanické vlastnosti vrstev

#### 4.1.1 IČ spektroskopie

Tato metoda se prováděla za účelem identifikace nanosené vrstvy na PA nanovlákněch. V následujících grafech jsou uvedena spektra všech vzorků PA nanovláken bez sol-gelu a s různými koncentracemi sol-gelu.

Ze spekter je patrné, že již od koncentrace 10% je vrstva  $\text{SiO}_2$  na textilií tlustá natolik, že ji lze identifikovat pomocí IR spektrometrie na ATR nástavci s krystalem ze ZnSe. Minimální tloušťka vrstvy musí tedy být řádově v mikrometrech.

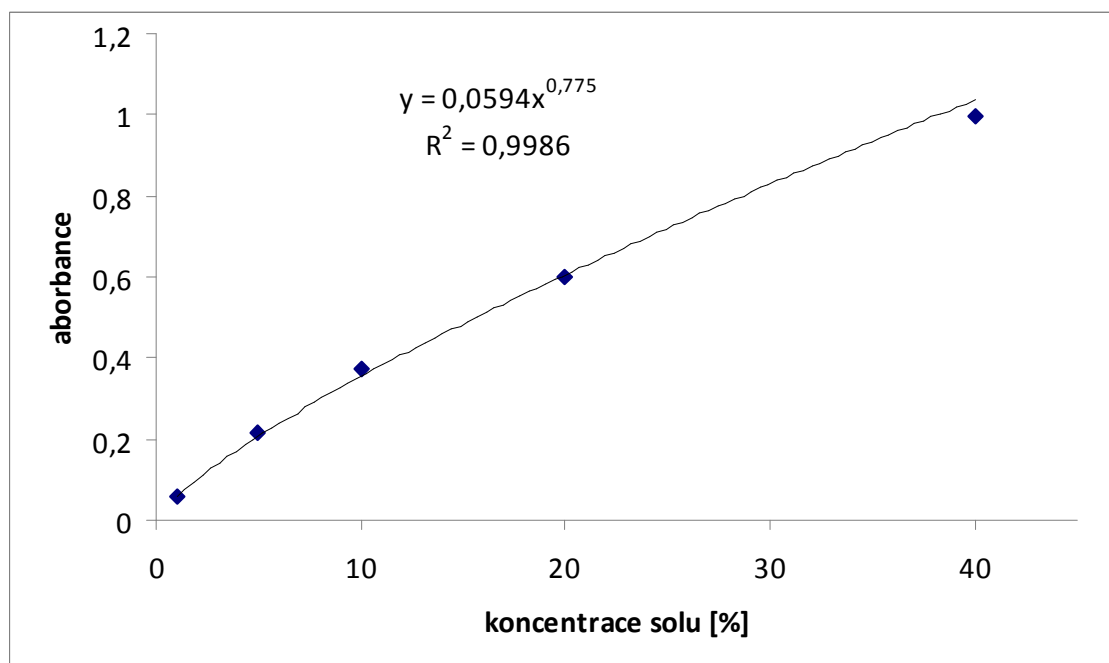


Graf 4.1: Závislost absorbance na vlnočtu – spektra vrstev sol-gelu na PA nanovlákněch

Tab. 4.1: Přiřazení pásů v IR spektrech vrstev na bázi TEOS.

Vlnočet [cm <sup>-1</sup> ]	Přiřazení
cca 3300	valenční vibrace vazby N-H ze sekundárního amidu, pod tím je široký nižší pík valenční vibrace O-H z SiO <sub>2</sub> vrstvy a vlhkosti
cca 3090	valenční vibrace C-H vazeb aromatických z PAD
cca 2932	valenční vibrace asymetrická ze skupiny -CH <sub>2</sub> - z PAD
cca 2858	valenční vibrace symetrická ze skupina -CH <sub>2</sub> - z PAD
cca 1638	I. amidický pás (kombinace valenční vibrace C=O a deformační N-H)
cca 1540	II. amidický pás (kombinace deformační vibrace N-H a valenční vibrace C-N)
cca 1095 + 1036	valenční vibrace Si-O

Zbytek jsou vibrace skeletu a další přesně nepřiřaditelné vibrace. Na vláknech je vrstva SiO<sub>2</sub> a její podíl stoupá od 1% koncentrace po 50% koncentraci sol-gelu.

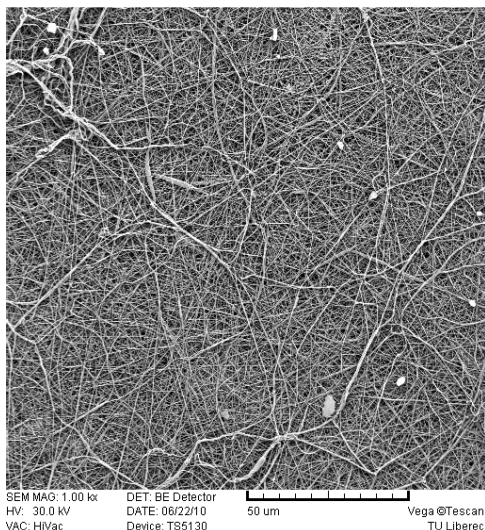


Graf 4.2: Závislost absorbance na koncentraci solu

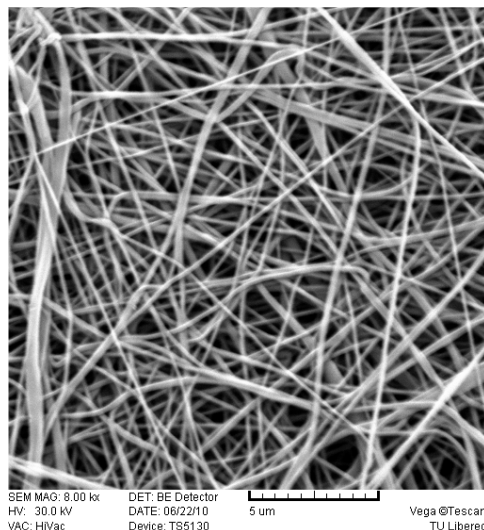
### 4.1.2 Elektronová mikroskopie

Tato metoda byla použita pro identifikaci hybridní vrstvy na PA nanovlákněch, jak vrstva vypadá a jak moc vrstva vzorek pokrývá.

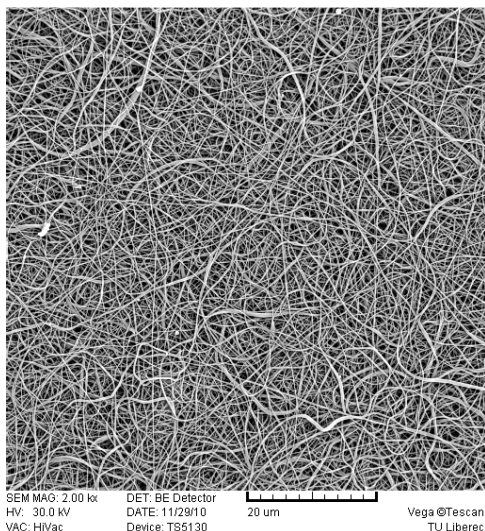
Na následujících obrázcích jsou PA nanovlákná s nanesenými koncentracemi solů, pro srovnání PA nanovlákná bez vrstvy, přechod mezi nanovláknem s hybridní vrstvou a bez vrstvy a okraj nanovláken pokrytých vrstvou s podložkou z PES.



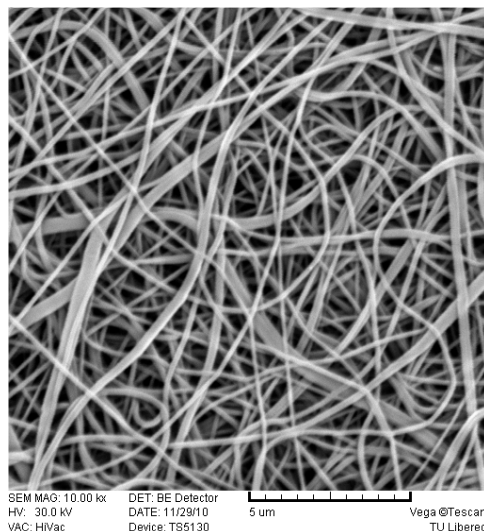
Obr. 4.1: Nanovlákná z PA 6 bez úpravy



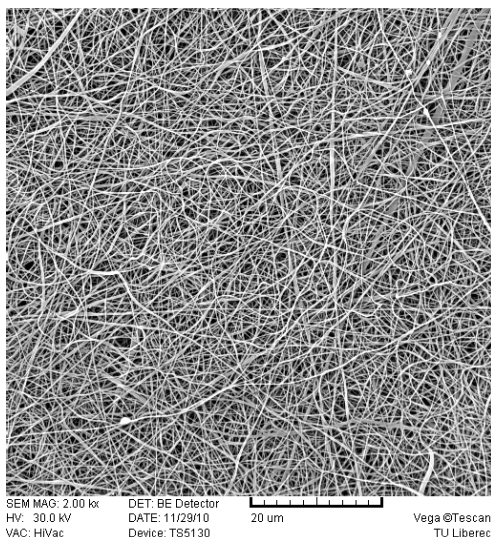
Obr. 4.2: Nanovlákná z PA 6 bez úpravy



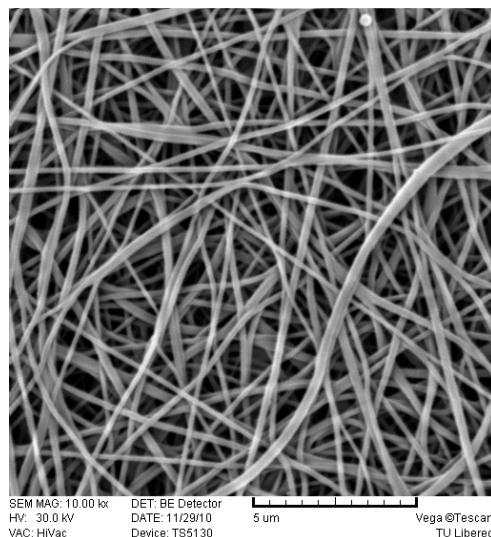
Obr. 4.3: Nanovlákná z PA 6 s nanosenou 1% koncentrací solů



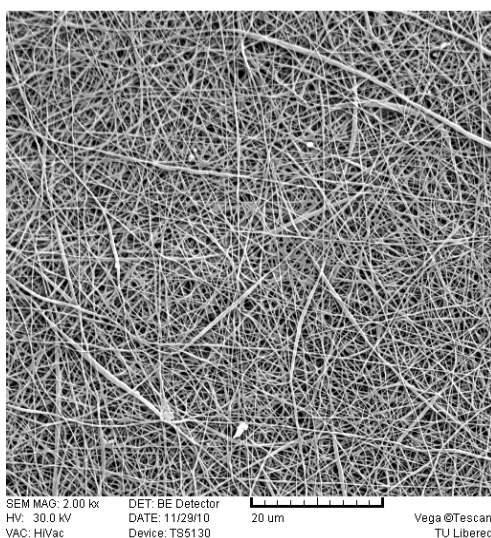
Obr. 4.4: Nanovlákná z PA 6 s nanosenou 1% koncentrací solů



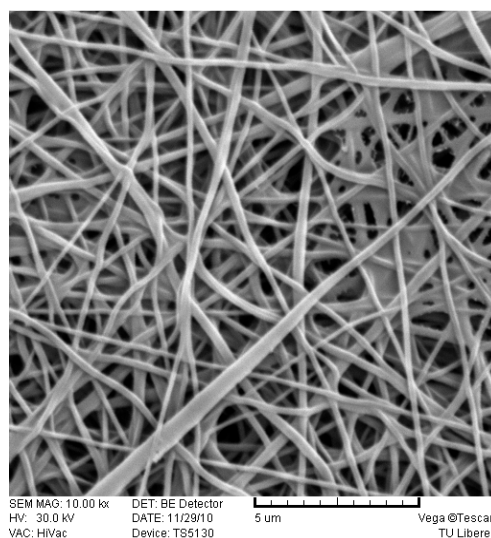
Obr. 4.5: Nanovláknna z PA 6  
s nanesenou 5% koncentrací solu



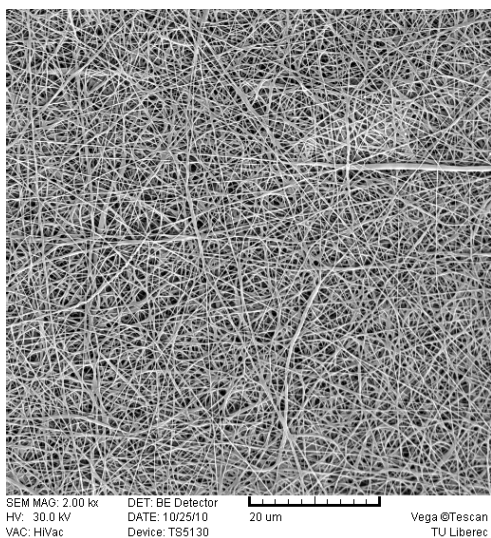
Obr. 4.6: Nanovláknna z PA 6  
s nanesenou 5% koncentrací solu



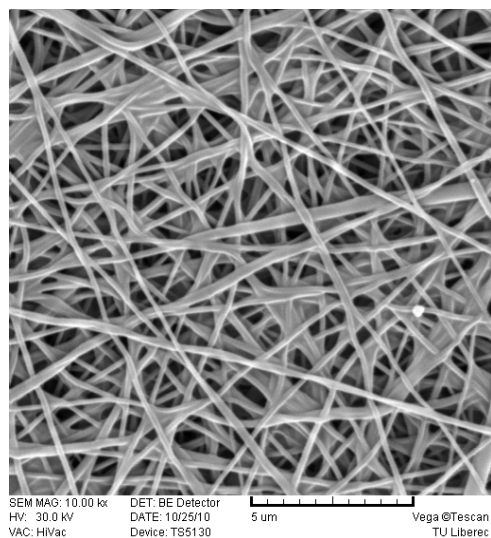
Obr. 4.7: Nanovláknna z PA 6  
s nanesenou 10% koncentrací solu



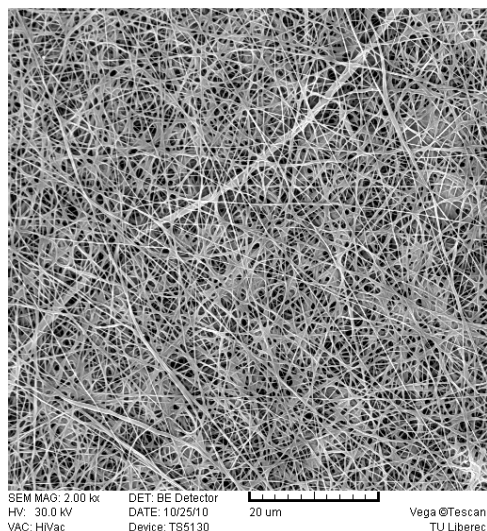
Obr. 4.8: Nanovláknna z PA 6  
s nanesenou 10% koncentrací solu



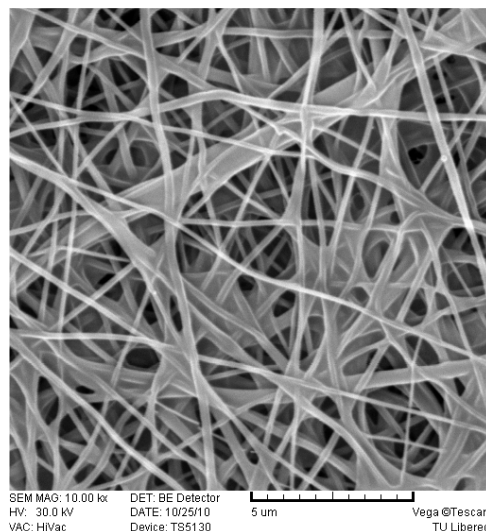
Obr. 4.9: Nanovláknna z PA 6  
s nanesenou 20% koncentrací solu



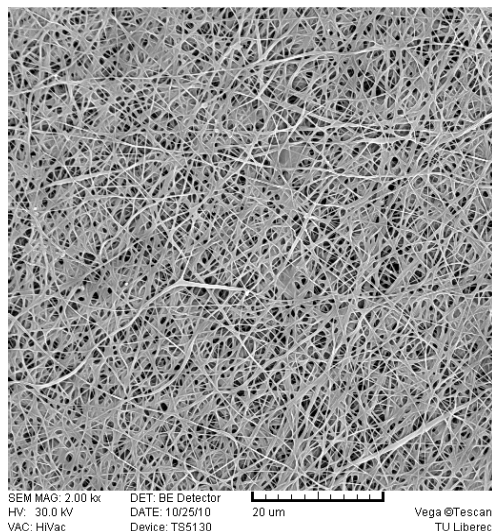
Obr. 4.10: Nanovláknna z PA 6  
s nanesenou 20% koncentrací solu



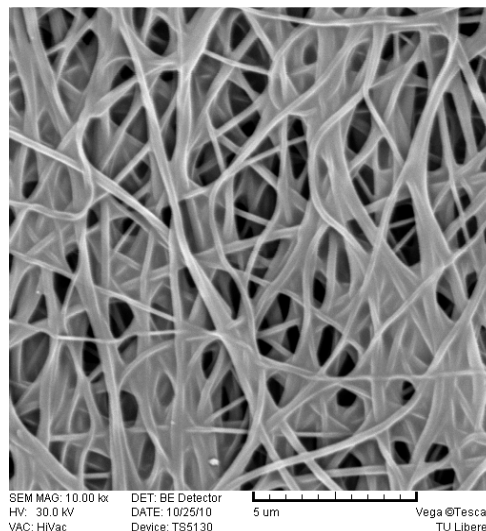
Obr. 4.11: Nanovlákná z PA 6  
s nanesenou 40% koncentrací solů



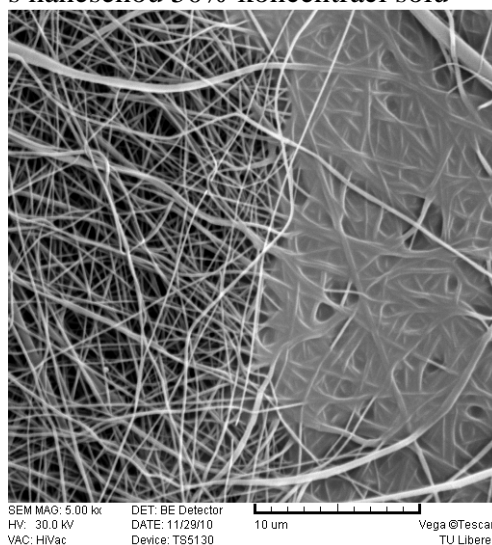
Obr. 4.12: Nanovlákná z PA 6  
s nanesenou 40% koncentrací solů



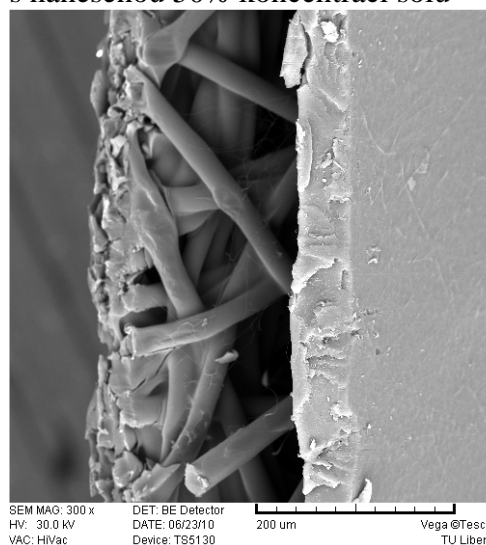
Obr. 4.13: Nanovlákná z PA 6  
s nanesenou 50% koncentrací solů



Obr. 4.14: Nanovlákná z PA 6  
s nanesenou 50% koncentrací solů



Obr. 4.15: Rozhraní nanovláken z PA 6  
s nanesenou 50% koncentrací solů a  
bez vrstvy solů



Obr. 4.16: Okraj nanovláken z PA 6  
s nanesenou vrstvou solů na podložce  
z PES



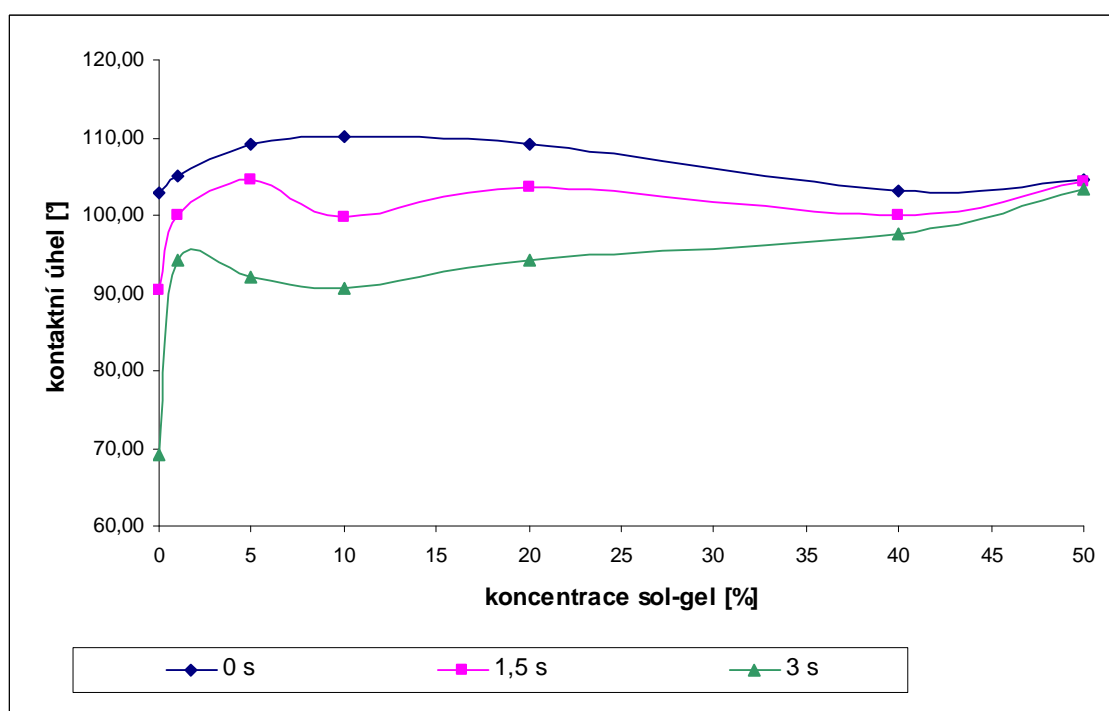
Z obrázků vyplývá, že zalepení pórů roste se zvyšující koncentrací sol-gelu. Vrstva obaluje vlákna, ale nevytváří kompaktní vrstvu. Proto materiál zůstává stále porézní.

#### 4.1.3 Kontaktní úhel

Tato metoda se prováděla metodou sedící kapky na přístroji Advex See Systém, popsaném v kapitole 3.3.3. Metoda se prováděla na vzorcích, připravených podle kapitoly 3.2. V následující tabulce jsou uvedeny naměřené hodnoty kontaktních úhlů, které byly zpracovány v EXCELU a vyneseny do grafu.

Tab. 4.2: Průměrné hodnoty kontaktních úhlů v čase 0 sekund, 1,5 sekund 3 sekundy.

Koncentrace solu [%]	Kontaktní úhly [°]		
	0s	1,5s	3s
bez úpravy	102,98	90,36	69,09
1	105,06	99,93	97,30
5	109,08	104,68	92,10
10	110,16	99,66	90,50
20	109,18	103,72	94,10
40	103,04	100,09	97,53
50	104,63	104,26	103,43



Graf 4.3: Závislost kontaktního úhlu na čase a koncentraci



Z grafu vyplývá, že nanesením hybridní vrstvy došlo ke zvýšení kontaktního úhlu. Kontaktní úhel je prakticky konstantní pro všechny koncentrace naneseného solu. Neupravený vzorek je oproti upravenému vzorku velmi smáčivý ve všech časech.

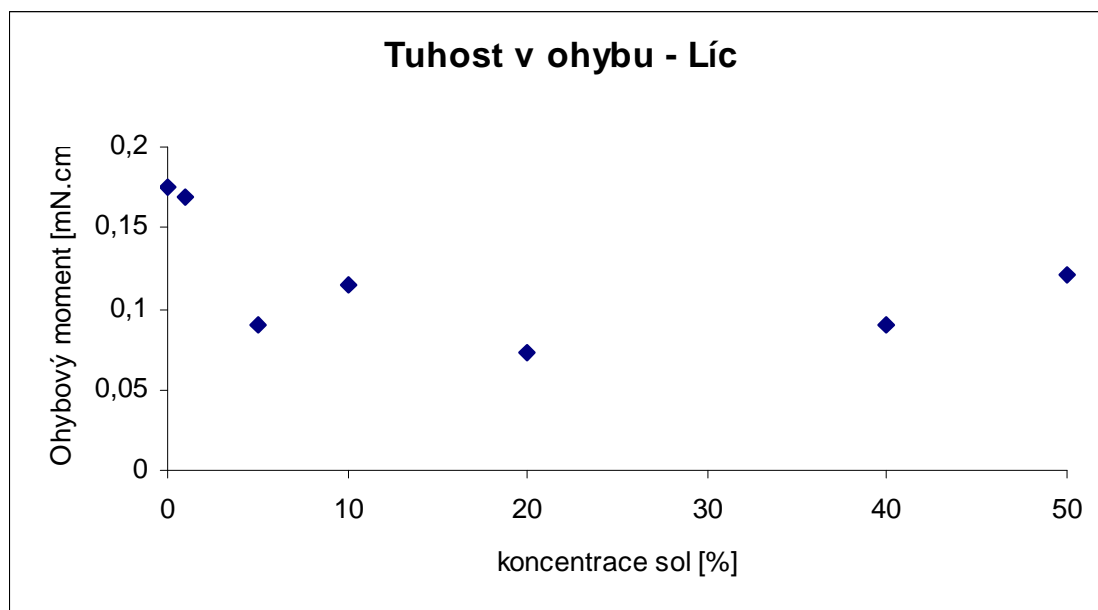
#### 4.1.4 Tuhost v ohybu

Použitím této metody bylo možné zjistit, jestli nanesená hybridní vrstva ovlivňuje tuhost materiálu a jaký vliv na ni mají různé koncentrace vrstvy sol-gelu.

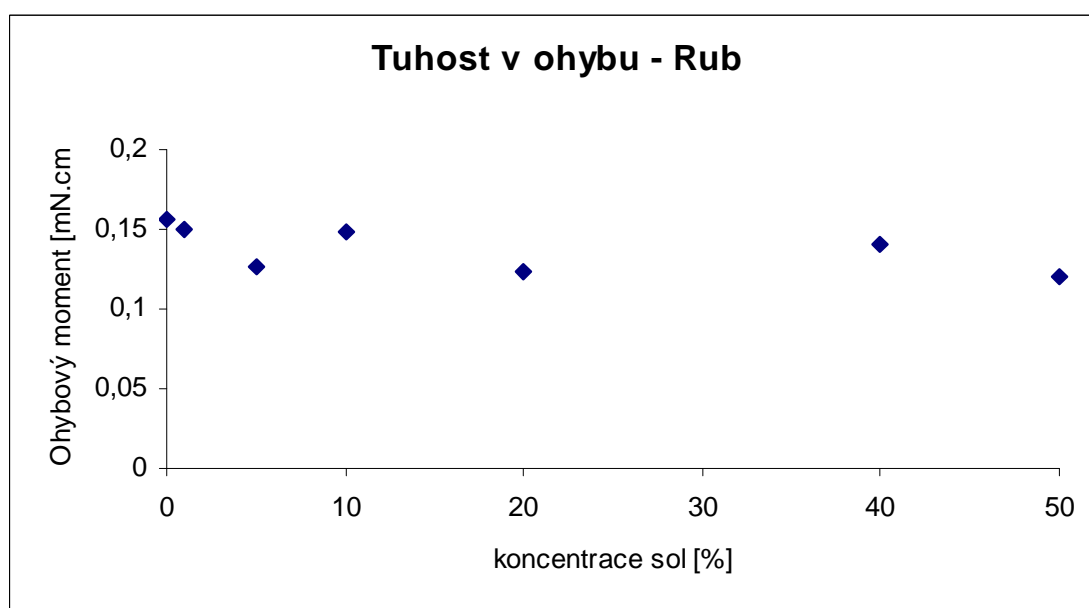
V následující tabulce 4.3 jsou vypočítané jednotlivé ohybové momenty vzorků s nanesenou hybridní vrstvou a pro srovnání bez hybridní vrstvy podle rovnice (3) a jejich intervaly spolehlivosti (95%) pro střední hodnotu. Vypočítané hodnoty byly vyneseny do grafu.

Tab. 4.3: Vypočtené hodnoty ohybových momentů měřených materiálů (hodnoty ohybových momentů v mN.cm,  $Mo_i$  – výsledky jednotlivých měření;  $Mo$  – průměr hodnot; LD – dolní hranice 95%-ního intervalu spolehlivosti průměru; LH – horní hranice 95%-ního intervalu spolehlivosti průměru).

druh materiálu	koncentrace [%]	$Mo_i$				$Mo$	LD	LH
<b>PA - nanovlákná - líc</b>	bez vrstvy	0,145	0,169	0,151	0,157	0,156	0,155	0,156
	1	0,151	0,145	0,157	0,145	0,149	0,149	0,150
	5	0,109	0,145	0,115	0,139	0,127	0,127	0,127
	10	0,145	0,139	0,145	0,163	0,148	0,148	0,148
	20	0,115	0,133	0,121	0,127	0,124	0,124	0,124
	40	0,133	0,127	0,133	0,169	0,140	0,140	0,141
	50	0,133	0,109	0,127	0,115	0,121	0,121	0,121
<b>- rub</b>	bez vrstvy	0,139	0,181	0,139	0,175	0,159	0,158	0,159
	1	0,175	0,169	0,169	0,169	0,171	0,171	0,171
	5	0,079	0,091	0,085	0,091	0,086	0,086	0,086
	10	0,121	0,103	0,145	0,115	0,121	0,121	0,121
	20	0,072	0,066	0,079	0,072	0,072	0,072	0,072
	40	0,085	0,091	0,085	0,091	0,088	0,088	0,088
	50	0,115	0,157	0,127	0,121	0,130	0,130	0,130



Graf 4.4: Tuhost v ohybu PA vzorků s různými koncentracemi z lící

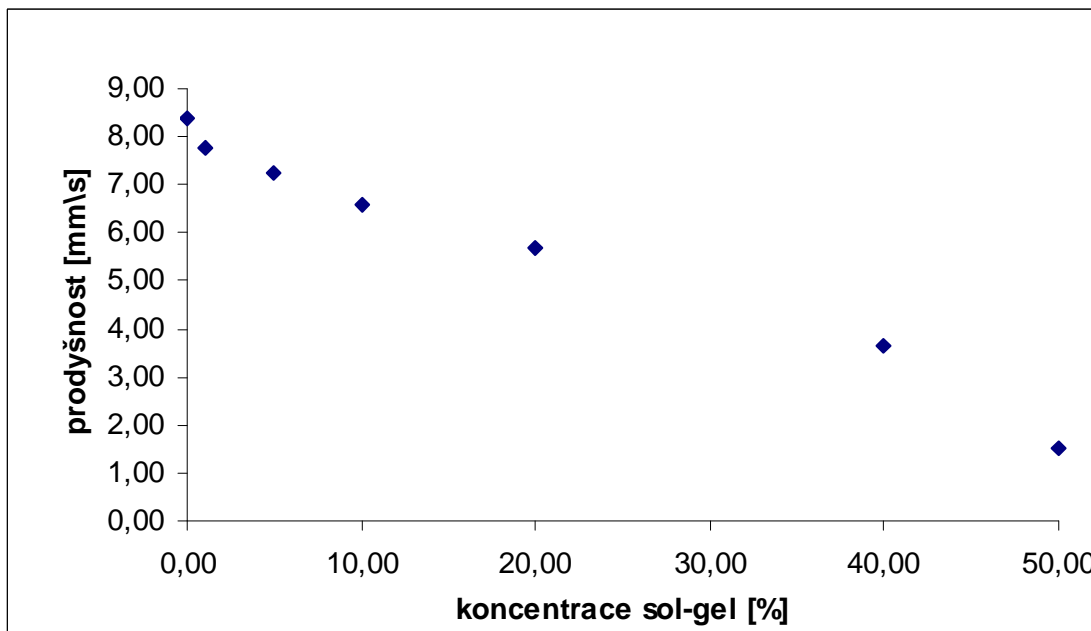


Graf 4.5: Tuhost v ohybu PA vzorků s různými koncentracemi z rubní strany

Tuhost vzorku rubní strany, na které je nanese vrstva solu, je konstatní. Z lící strany vzorku s nanesenou vrstvou solu tuhost klesá. Pravděpodobně je tento výsledek způsoben změnou koeficientu tření vzorku, kde vrstva nanesená na vzorcích zřejmě vytvořila hladký povrch což vedlo k prokluzování v čelistech. Z tohoto důvodu se tuhost pravděpodobně snížila oproti neupravenému vzorku, který měl povrch drsnější.

#### 4.1.5 Prodyšnost

Použitím této metody, bylo možné zjistit, jestli nanosená vrstva sol-gelu ovlivňuje prodyšnost nanovláken z PA 6. Měření bylo prováděno na připravených vzorcích podle kap. 3.2 a pro srovnání na neupravených vzorcích. Postup měření je uveden v kap. 3.3.4.



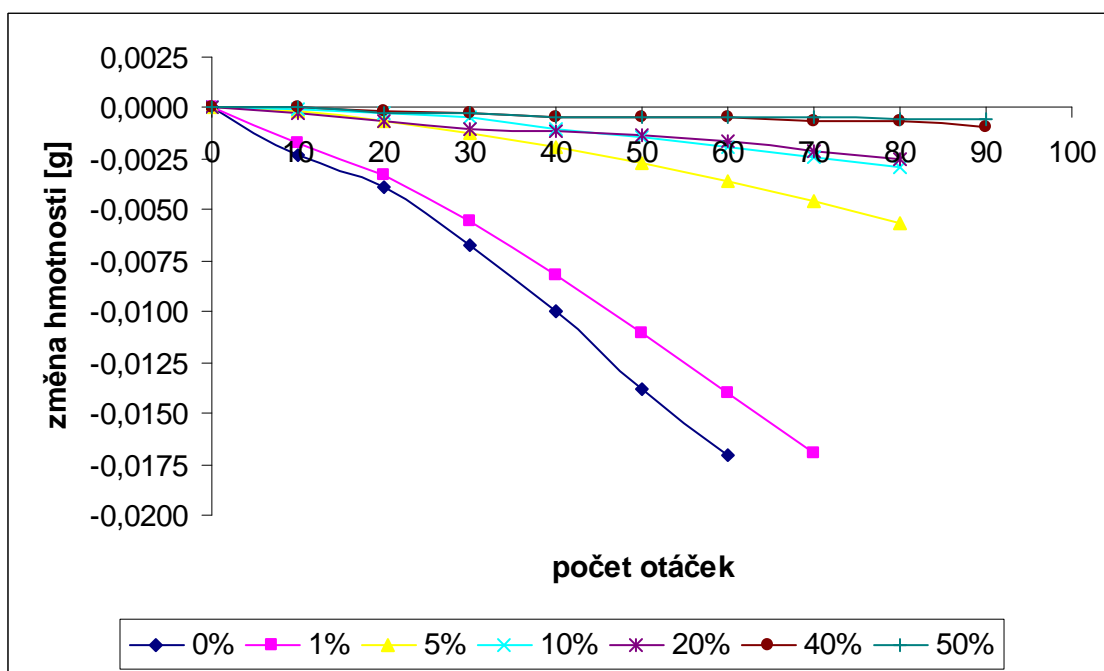
Graf 4.6: Závislost prodyšnosti na koncentraci solu

Z grafu vyplývá, že s rostoucí koncentrací sol-gelu prodyšnost klesá. Nejprodyšnější je vzorek bez hybridní vrstvy a nejméně prodyšný vzorek s 50% koncentrací sol-gelu. Z obrázků z elektronové mikroskopie (kap. 4.1.2), je možno vidět, že nanosená vrstva sol-gelu zalepuje póry PA nanovláken. A čím větší koncentrace solu, tím je prodyšnost nanovláken nižší z důvodu zalepení více pórů.

#### 4.1.6 Oděr

Touto metodou bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací sol-gelu na PA nanovlákněch roste i odolnost vůči oděru. Metoda byla prováděna úbytkem hmotnosti. Nejodolnější byly vzorky s 50% a 40% koncentrací sol-gelu. Vzorky bez hybridní vrstvy byly nejcitlivější na mechanické poškození a potrhaly se už při 60-ti otáčkách. Uvolňují se z nich nanovlákná a ztrácejí hmotnost. Nanesením sol-gelu se zabránilo velkému uvolňování nanovláken, přestala se snižovat hmotnost, a tím se prodlužuje

životnost vzorků. Nejodolnější vzorky vůči oděru byly s 50% koncentrací a 40% koncentrací solu.

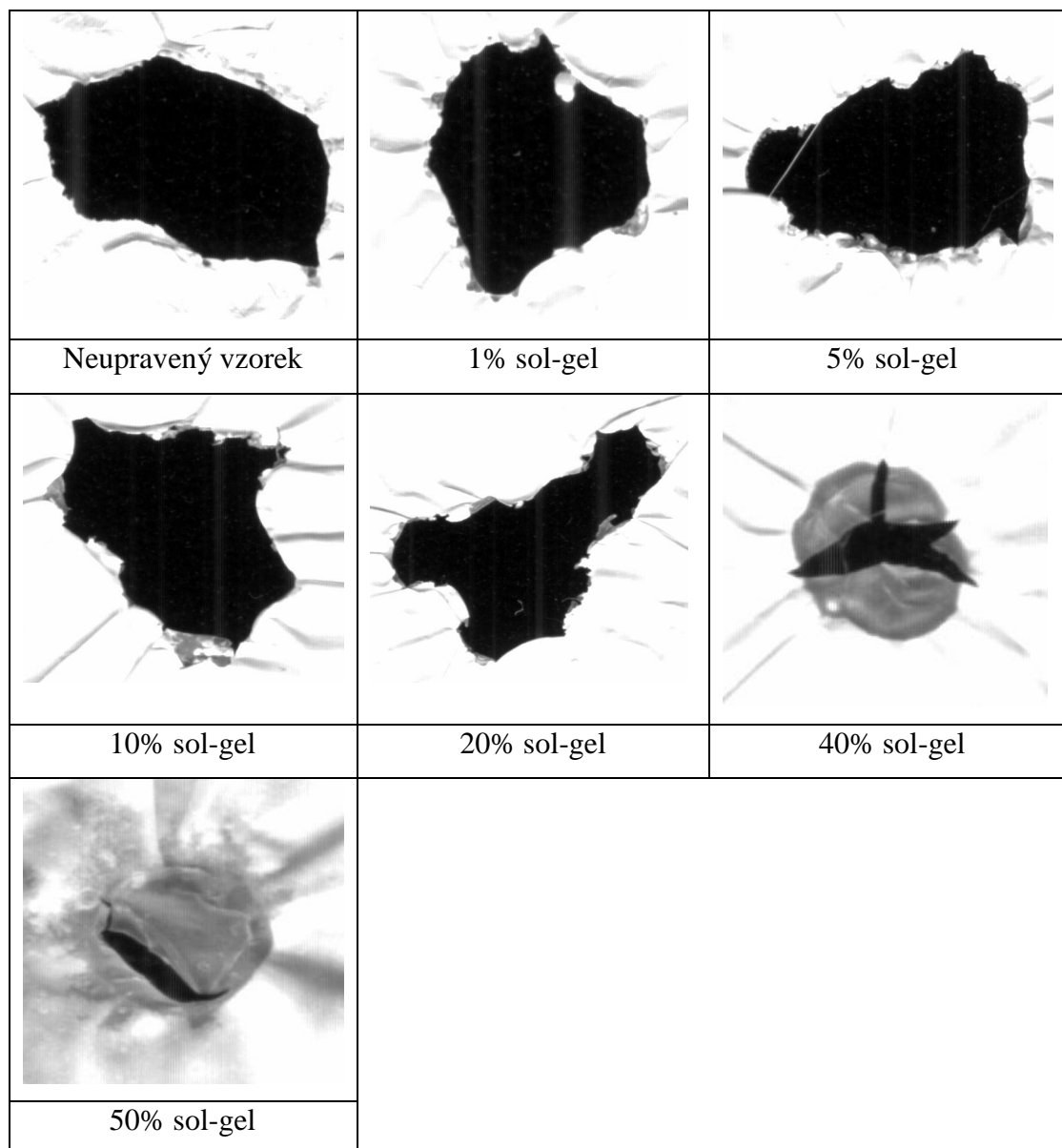


Graf 4.7 Závislost úbytku hmotnosti na počtu otáček

## 4.2 Chemická odolnost

Při této metodě byla použita kyselina mravenčí a to z důvodu dobré rozpustnosti polyamidových vláken působením této kyseliny. Cílem bylo zjistit jak moc je hybridní vrstva odolná vůči kyselině.

Na následujících obrázcích je zobrazeno působení kyseliny na různé koncentrace sol-gelu naneseného na PA 6 nanovláčkách. Pro srovnání je zde i vzorek bez nanesené hybridní vrstvy. Postup provádění pokusu a příprava vzorků pro tuto metodu je uveden v kapitole 3.3.9.



Obr. 4.17: Působení kyseliny mravenčí 1 sekundu na nanovlákněch z PA 6

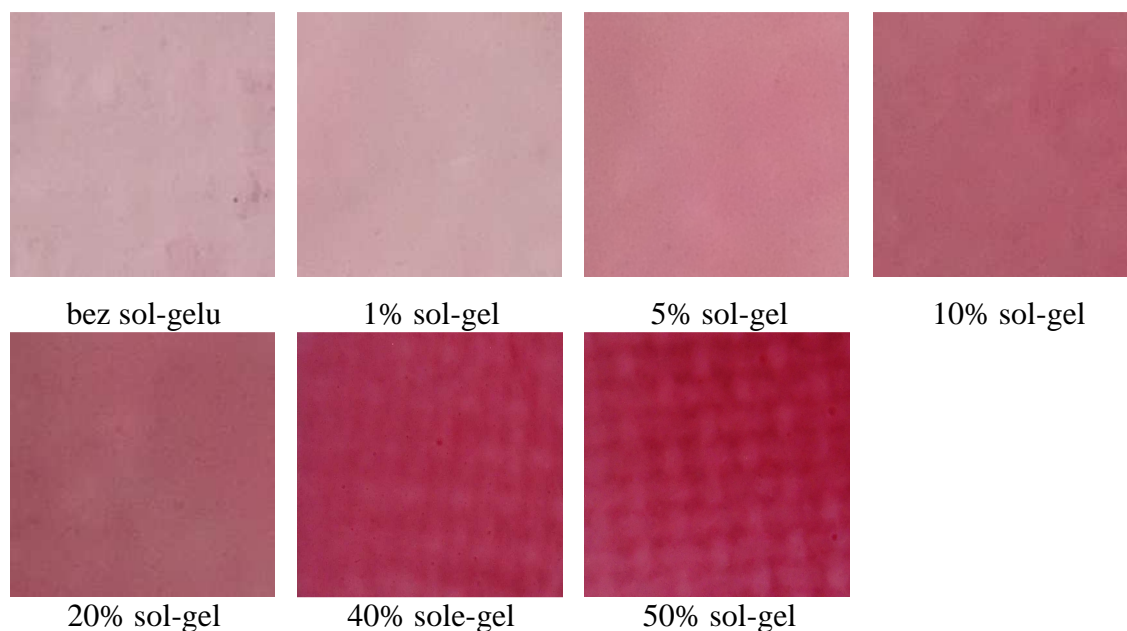
Na následujících obrázcích můžeme vidět největší odolnost vůči kyselině mravenčí u vzorku s 50% a 40% koncentrací sol-gelu. Na vzorcích s koncentrací 1%, 5%, 10% a 20% měla vrstva vůči kyselině nízkou odolnost a vzorek bez hybridní vrstvy okamžitě po působení kyseliny degradoval.

### 4.3 Měření barevnosti

Důvodem této metody bylo detekovat změnu vlastností hybridní vrstvy. Bylo použito láznové vybarvení kationtovým barvivem (Astrazon Rot FBL) na všechny vzorky s různými koncentracemi. Dále byla použita další dvě barviva, a to disperzní

(Ostacetová violet) a kyselé (Midlonová modř). Specifikace barviv je popsána v kapitole 3.1.1 a příprava vzorků v kapitole 3.2.

Vyhodnocením bylo naměření remisních hodnot a spočítání Kubelka Munkovy funkce  $K/S$ . Hodnoty byly vyneseny do grafu.



Obr. 4.18: Lázňové barvení kationtovým barvivem



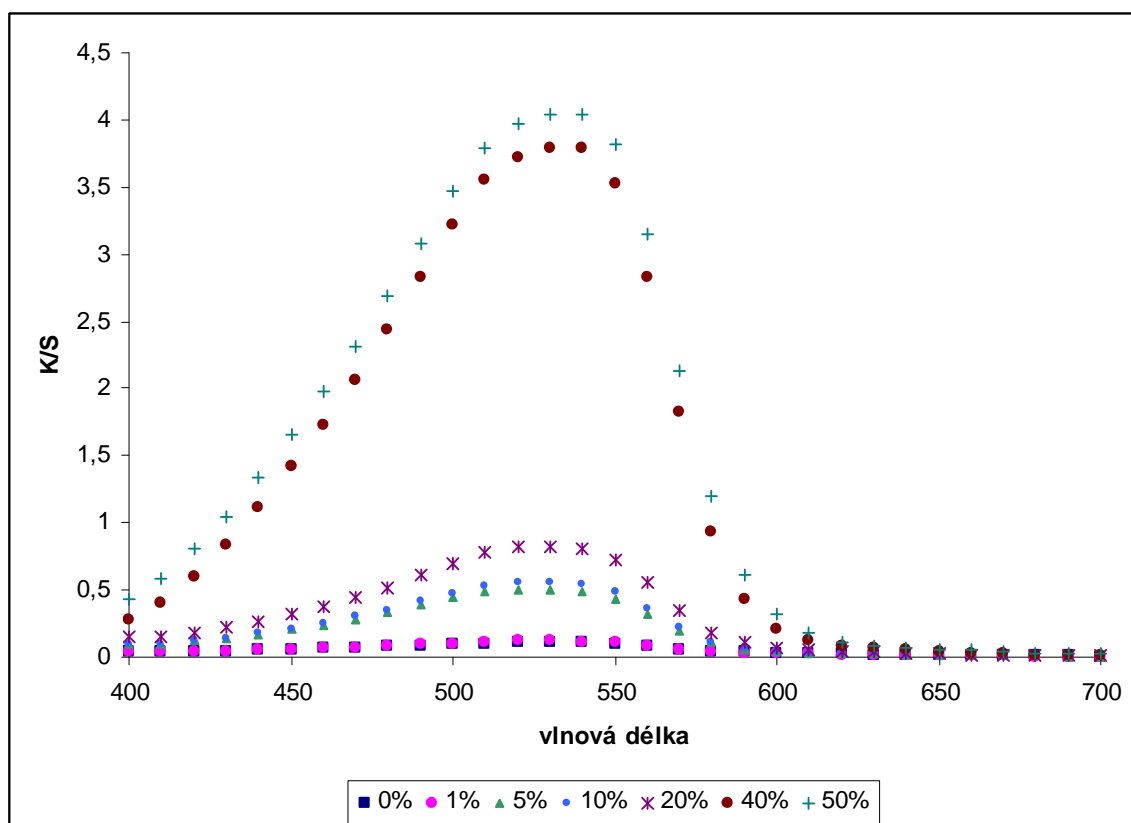
bez sol-gelu      50% sol-gel

Obr. 4.19: Lázňové barvení disperzním barvivem

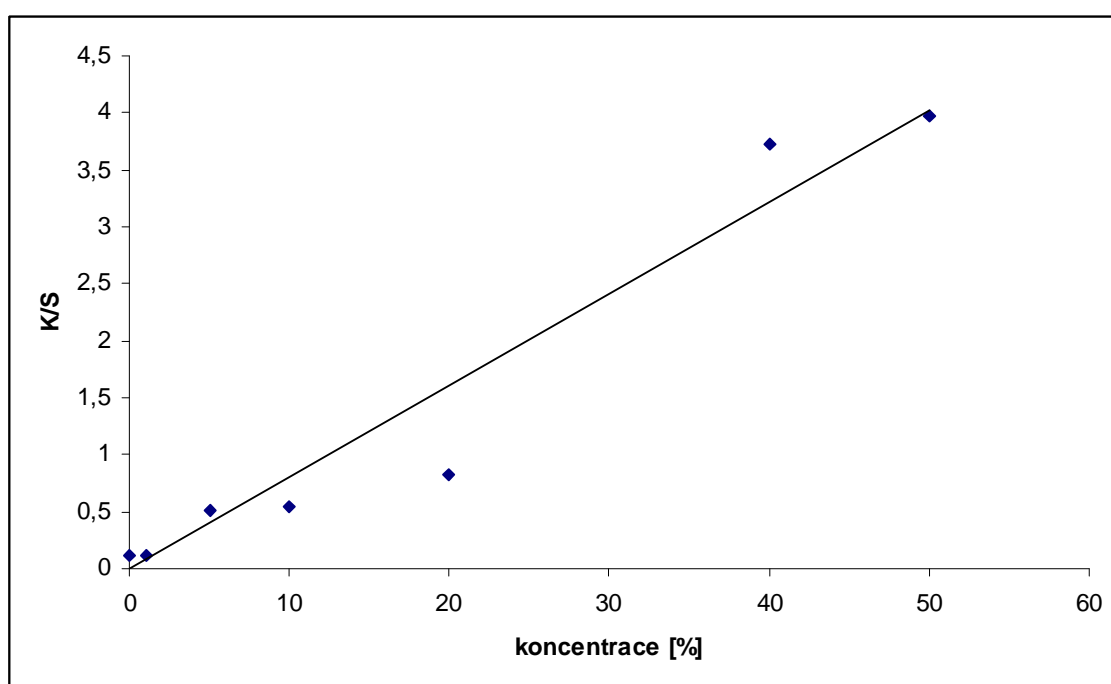


bez sol-gelu      50% sol-gel

Obr. 4.20: Lázňové barvení kyselým barvivem



Graf 4.8: Vliv koncentrace sol-gelu na K/S hodnoty



Graf 4.9: Závislost K/S hodnoty na koncentraci sol-gelu

Základní myšlenkou experimentu bylo, že sol-gel vrstva ovlivní sorpci barviv do polyamidu a barvivo se bude pravděpodobně sorbovat na polyamidová nanovlákná nepokrytá vrstvou.

V případě disperzního a kyselého barviva došlo k obarvení hlavně polyamidových nanovláken a sol-gel vrstva absorbovala barvivo jen v malé míře.

V případě kationtového barviva došlo k tomu, že barvivo bylo sorbováno vrstvou solu-gelu. Následně to bylo prokázáno pokusem, kdy sol byl nanesen na podložní sklíčko. Sklíčko bylo poté obarveno stejným způsobem jako u nanovlákných vzorků a bylo zjištěno že sol-gel vrstva se intenzivně barví.

Všechny vzorky s vrstvou byly obarveny kationtovým barvivem, byla proměřena barevnost a bylo zjištěno, že K/S hodnoty jsou přímo úměrné koncentraci naneseného solu. Z toho plyne, že K/S hodnoty je možné použít ke stanovení množství vrstvy na textilním substrátu.

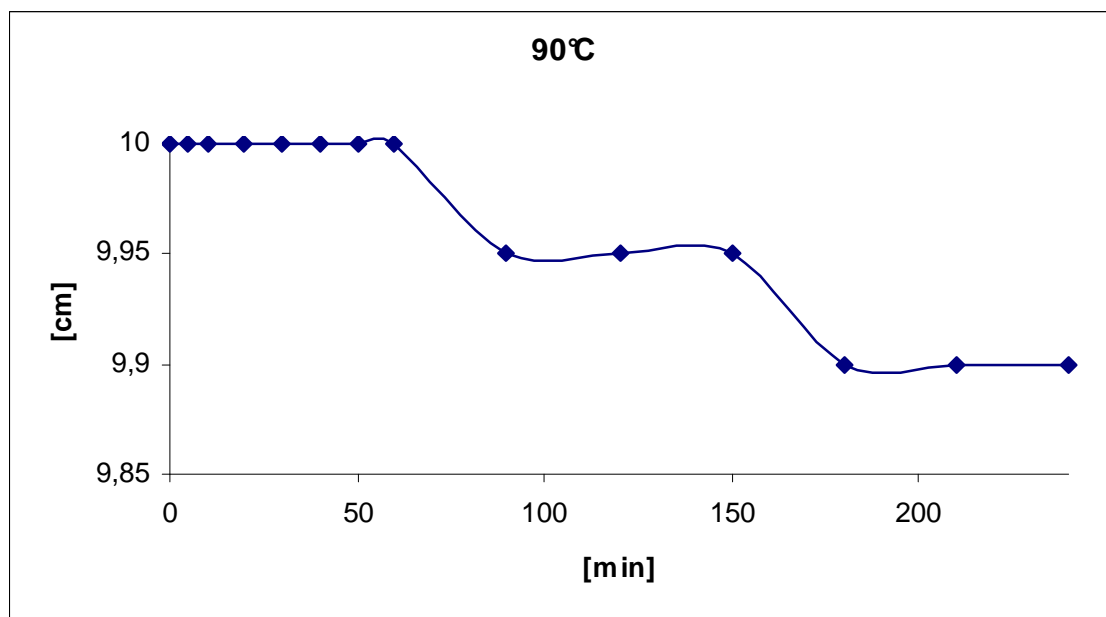
Z výsledků barvicího experimentu vyplývá, že připravená vrstva sol-gelu je značně porézní a umožňuje jak sorpci barviva do hmoty, tak i průnik barviva vrstvou k povrchu vláken. Kationtové barvivo by bylo možné použít k detekci vrstvy na vláknech, resp. k detekci rovnoměrnosti jejího nanesení.

#### **4.4 Srážení nanovláken**

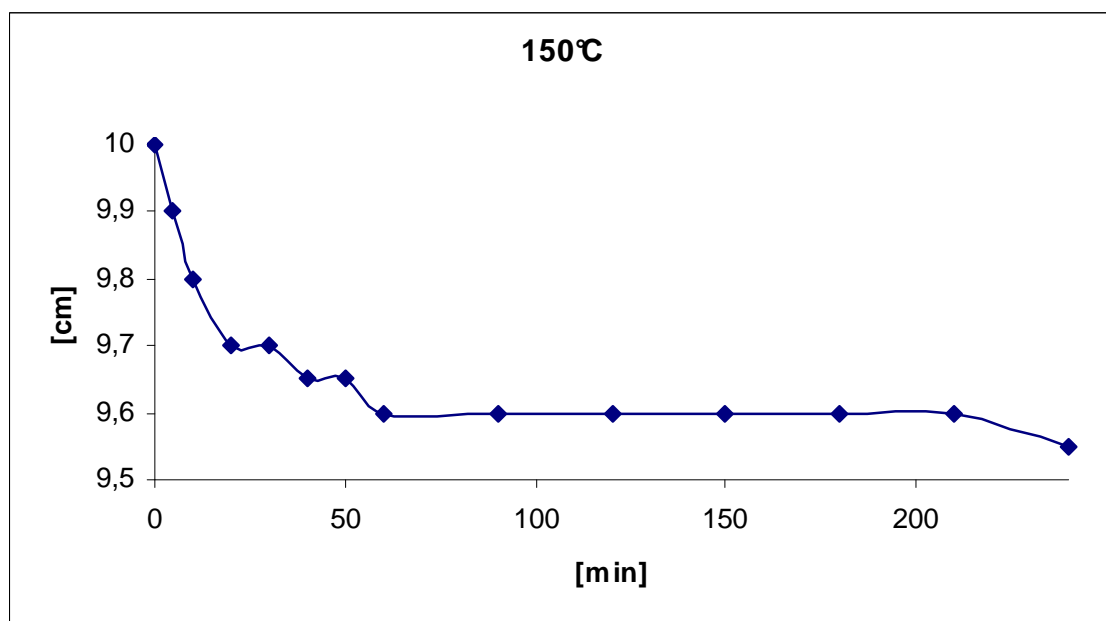
Tento pokus byl proveden pro zjištění srážlivosti PA nanovláken při zvolených teplotách, využívaných při fixaci hybridní vrstvy.

V následujících grafech jsou uvedeny naměřené hodnoty srážení při teplotě 90°C a 150°C. Postup a příprava vzorků pro tento pokus je uvedena v kapitole 3. 3. 10.





Graf 4.10: Závislost sražení nanovláken na čase při 90°C (na ose  $x$  je doba, po kterou byly nanovlákná vystaveny teplotě 90°C a na ose  $y$  je sražení nanovláken v [cm], délka nanovláken byla 10cm.)



Graf 4.11: Závislost sražení nanovláken na čase při teplotě 150°C (na ose  $x$  je doba, po kterou byly nanovlákná vystaveny teplotě 90°C a na ose  $y$  je sražení nanovláken v [cm], maximální délka nanovláken byla 10cm).

Z grafů lze vyčíst, že PA nanovlákná jsou citlivá vůči vysokým teplotám. Čím vyšší teplota, tím víc se nanovlákná sráží. Při teplotě 90°C došlo ke srážení polyamidových

nanovláken až po 60-ti minutách. U teploty 150°C se nanovláknna srazila už po 5-ti minutách a po 50-ti minutách k výraznému srážení nedošlo.

## 5 Závěr

Tato práce byla zaměřena na nanášení anorganicko-organických vrstev metodou sol-gel na nanovlákná z polyamidu 6 a na zjišťování vlastností takto nanesené vrstvy. Koncentrace naneseného solu na bázi TEOS byly 1%, 5%, 10%, 20%, 40% a 50%. Pro srovnání byl testován i vzorek bez nanesené hybridní vrstvy.

Použitými metodami pro detekci hybridní vrstvy byly infračervená spektroskopie a skenovací elektronová mikroskopie. Na infračervené spektroskopii bylo zjištěno, že s přibývajícím koncentrací tloušťka hybridní vrstvy roste. Snímky z elektronové mikroskopie ukazují, že s přibývajícím koncentrací roste zalepení pórů. Hybridní vrstva obaluje vlákna, ale nevytváří kompaktní vrstvu, proto materiál zůstává stále porézní.

Testováním smáčivosti nanesené vrstvy se zjistilo, že 50% koncentrace solu mírně zvyšuje hydrofobnost, kontaktní úhel se zvýšil nezávisle na době setrvání kapky destilované vody na textilií. U neupraveného vzorku kontaktní úhel klesal v závislosti na čase.

Další testovanou vlastností byla tuhost nanovláken s nanesenou hybridní vrstvou. Neupravený vzorek měl větší naměřenou tuhost, než vzorky s nanesenou hybridní vrstvou. U neupravených vzorků naměřená tuhost klesala zřejmě změnou koeficientu tření. Vzorky s nanesenou vrstvou pravděpodobně získaly hladší povrch a v čelistech přístroje prokluzovaly.

Nanovláknenné vzorky byly dále testované na prodyšnost. Z výsledků bylo zjištěno, že se zvyšující koncentrací solu prodyšnost klesá. Ze snímků z elektronové mikroskopie bylo zjištěno, že vrstva zalepuje póry. Nejméně prodyšný je tedy vzorek s 50% koncentrací solu, z důvodu nejvíce zalepených pórů.

Vzorky s nanesenou hybridní vrstvou byly dále testovány na odolnost oděru. S vyšší koncentrací sol-gelu na PA nanovláčkách roste odolnost vůči oděru. Metoda byla prováděna měřením úbytku hmotnosti. Vzorky bez hybridní vrstvy byly nejcitlivější vůči oděru a potrhaly se už při 60 otáčkách. Důvodem vysoké ztráty hmotnosti původního vzorku při testu bylo uvolňování nanovláken. U vzorků

s nanosenou vrstvou se zabránilo většímu uvolňování nanovláken, snížil se koeficient tření a tím se zvýšila jejich životnost.

Nanesená hybridní vrstva byla dále podrobena testu chemické odolnosti. Bylo zjištěno, že 40% a 50% koncentrace nanosené vrstvy je odolná vůči použité kyselině mravenčí. Vzorek neupravený okamžitě po působení kyseliny degradoval.

Barvení vzorků, bylo prováděno třemi různými barvivy, a to disperzním, kyselým a kationtovým. V případě disperzního a kyselého barviva došlo k obarvení zejména polyamidových nanovláken a sol-gel vrstva absorbovala barvivo jen v malé míře.

V případě aplikace kationtového barviva tomu bylo naopak. Barvivo bylo sorbováno vrstvou sol-gelu. Čím vyšší byla koncentrace solu, tím byl odstín sytější. Toto bylo následně prokázáno pokusem, kdy sol byl nanesen na podložní sklíčko, které bylo poté obarveno stejným způsobem jako u nanovlákených vzorků. Bylo zjištěno že sol-gel vrstva se intenzivně barví. U všech vzorků obarvených kationtovým barvivem byla proměřena barevnost a bylo zjištěno, že K/S hodnoty jsou přímo úměrné koncentraci nanoseného solu. Z toho plyne, že K/S hodnoty je možné použít ke stanovení množství vrstvy na textilním substrátu.

Z výsledků barvicího experimentu vyplývá, že připravená vrstva sol-gelu je značně porézní a umožňuje jak sorpci barviva do hmoty, tak i průnik barviva vrstvou k povrchu vláken. Kationtové barvivo by bylo možné použít k detekci vrstvy na vláknech, resp. k detekci rovnoměrnosti jejího nanesení.

Na základě rešerše i experimentálních výsledků této práce lze považovat způsob vytváření vrstev metodou sol – gel jako velmi perspektivní pro textilní substráty. V této práci byly úspěšně nanášeny tenké vrstvy na nanovlákná, minimálně zalepují mezivláknenné prostory a zlepšují mechanické vlastnosti nanovláknenné vrstvy.

Pokrývání nanovláken (respektive vláken) je velmi perspektivní z hlediska nanotechnologií a praktického uplatnění nanovláken. Tenké vrstvy vytvořené metodou sol-gel mohou být využity například jako nosiče nanočástic nebo pro zajištění jejich větší životnosti.

## 6 Použitá literatura

- [1] Mauritz, K. Sol-Gel Chemistry.  
<http://www.solgel.com/educational/educframe.htm> (accessed Oct 11, 2010).
- [2] Jesenák, K. *Sól-gélové metody*; Univerzita Komenského: Bratislava, 2005.
- [3] Exnar, P. *Metoda sol-gel*, 1.st ed.; Technická univerzita Liberec: Liberec, 2006.
- [4] Plško, A.; Exnar, P. *Silikáty* 33; 1989; p 69.
- [5] Vysoká škola chemicko-technologická, Příprava tenkých vrstev. *Sol-gel proces* [Online]. <http://www.fch.vutbr.cz/cs/fakulta/ustav-chemie-materialu/vyzkum.html> (accessed Oct 11, 2010).
- [6] Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. *Příprava tenkých vrstev metodou sol-gel* [Online]. <http://www.vscht.cz/sil/chemtech/vyzkum/sol-gel/sol-gel.htm> (accessed Oct 11, 2010).
- [7] Schmidt, H.; Mennig, M. Sol-Gel Chemistry. *Wet Coating Technologies for Glass* [Online]. <http://www.solgel.com/articles/Nov00/coating.htm> (accessed Oct 11, 2010).
- [8] Exnar, P. Glassrevue. *Metoda sol-gel a její použití v praxi* [Online] **2002**, 30.  
<http://www.glassrevue.cz/news.asp@nid=1423&cid=6.html> (accessed Oct 11, 2010).
- [9] Paul Scherrer Institute. *Spin Coating* [Online].  
[http://materials.web.psi.ch/Research/Thin\\_Films/Methods/Spin.htm](http://materials.web.psi.ch/Research/Thin_Films/Methods/Spin.htm).
- [10] Laughlin, R. B. Department of Physics Stanford University, Stanford, CA 94305. Basic Models of Spin Coating.  
<http://large.stanford.edu/courses/2008/ph210/hellstrom1/>.
- [11] Polyamidová vlákna. *14. hodina Textilní vlákna chemická, hutnická* [Online] **2007**. [http://www.zaverky.estranky.cz/clanky/zboziznalstvi---prumyslove-zbozi-prvni-r-\\_studijni-materialy\\_/14\\_-hodina-textilni-vlakna-chemicka\\_-hutnicka.html](http://www.zaverky.estranky.cz/clanky/zboziznalstvi---prumyslove-zbozi-prvni-r-_studijni-materialy_/14_-hodina-textilni-vlakna-chemicka_-hutnicka.html) (accessed Dec 02, 2010).
- [12] Chalupský, J.; Blažek, J. *Polyamidová vlákna*; Státní nakladatelství technické literatury, n. p.: Praha, 1962.
- [13] Krejčí, V.; Jelínek, J.; et al. Polyamidová vlákna. *e-LTex* [Online].  
<http://www.skolertextilu.cz/vlakna/index.php?page=12>

- [14] Vejražková, I. Plasty pro stavebnictví a architekturu 11 – Polyamidy. *iMaterialy.cz* [Online] **2008**. [http://www.happymaterials.com/imgs/articles/153-12\\_11\\_PA.pdf](http://www.happymaterials.com/imgs/articles/153-12_11_PA.pdf) (accessed Jan 06, 2011).
- [15] Militký, J. Vláknотvorné polymery. *Textilní vlákna* [Online]. [http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20061005/5-vyroba\\_chemickych\\_vlaken\\_1.pdf](http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20061005/5-vyroba_chemickych_vlaken_1.pdf) (accessed Jan 02, 2011).
- [16] Militký, J.; Kovačič, V. Přednáška IV.. *Textilní vlákna* [Online]. [http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20071023/TVN\\_prednaska\\_4.pdf](http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20071023/TVN_prednaska_4.pdf) (accessed Jan 02, 2011).
- [17] Chemická vlákna ze syntetických polymerů. *Vybrané kapitoly z textilních vláken - Syntetická vlákna* [Online]. [http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/synteticka\\_vlakna.pdf](http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/synteticka_vlakna.pdf) (accessed Jan 02, 2011).
- [18] Goyal, P. Manufacturing Process of Nylon 6. <http://mytextilenotes.blogspot.com/2009/05/manufacturing-process-of-nylon-6.html>.
- [19] Polyamide structure. <http://lyricsdog.eu/s/polyamide%20structure>.
- [20] Všeobecné vlastnosti materiálu polyamid (PA). *HEYMAN* [Online]. [http://www.heyman.de/media/useruploads/files/de/documentation/eigenschaften\\_kunststoffen.pdf](http://www.heyman.de/media/useruploads/files/de/documentation/eigenschaften_kunststoffen.pdf) (accessed Jan 05, 2011).
- [21] TEOS/Oxygen Thermal CVD. *TimeDomain CVD Inc.* [Online]. [http://timedomaincvd.com/CVD\\_Fundamentals/films/TEOS\\_O2\\_thermal.html](http://timedomaincvd.com/CVD_Fundamentals/films/TEOS_O2_thermal.html) (accessed Jan 06, 2011).
- [22] Sodomka, L. Nanovlákna včera, dnes a zítra. [Online] **2010**. <http://lubomirsodomka.blog.cz/1005/v-nanovlakna-vcera-dnes-a-zitra> (accessed Jan 08, 2011).
- [23] Košťálová, E. Úvod do nanomateriálů a nanotechnologie, úvod do textilních nanomateriálů. [Online]. [http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/predn%C3%A1%C5%A1ka%201\\_uvod\\_do\\_nanomaterialu\\_na%20web.pdf](http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/predn%C3%A1%C5%A1ka%201_uvod_do_nanomaterialu_na%20web.pdf) (accessed Dec 09, 2011).
- [24] Pokorný, P.; Mikeš, P.; Lukáš, L. Neobvyklé vlastnosti procesu elektrostatického zvlákňování. *NANOCON* [Online] **2009**. <http://www.nanocon.cz/data/nanocon2009/sbornik/Lists/Papers/051.pdf>

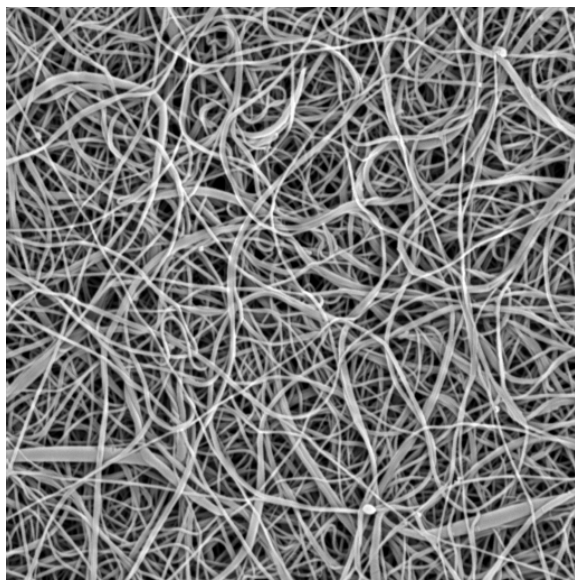
- [25] Zouzalík, M. technologie pro výrobu nanovláken vznikla v ČR!. *Časopis 21.století* [Online] **2005**.  
<http://www.21stoleti.cz/view.php?cislocclanku=2005012122> (accessed Dec 15, 2010).
- [26] Fišerová, A. Nanotextilie. *AlicinBlog* [Online] **2007**.  
<http://alice.fiserovi.cz/wp-content/uploads/2007/06/nanotextilie.pdf> (accessed Dec 09, 2010).
- [27] Laboratoř molekulové spektroskopie VŠCHT Praha: Infračervená spektroskopie. [Online]. <http://lms.vscht.cz/> (accessed April 05, 2011).
- [28] Kovačič, V.; Militký, J.; Rubnerová, J. Rastrovací elektronový mikroskop jako prostředek moderní výuky v oboru textilním. [Online]2004.  
<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/?q=cs/rem> (accessed April 05, 2011).
- [29] ČSN 80 0858. *Zkoušení tuhosti a pružnosti plošných textilií*. Praha: Český normalizační institut, 1974. 6 p.
- [30] Kovačič, V. Textilní zkušebnictví. [Online].  
<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/TextilniZkusebnictvi.pdf> (accessed March 11, 2011).
- [31] Oblečení-používané materiály. *Cyklistika pro všechny* [Online].  
<http://www.cyklistikakrnov.com/Cykloinformace/Obleceni-Pouzivane-materialy.htm> (accessed March 12, 2011).
- [32] Nanospider. *SpringerImages* [Online].  
[http://www.springerimages.com/Images/Biomedicine/1-10.1007\\_s10895-009-0464-0-1](http://www.springerimages.com/Images/Biomedicine/1-10.1007_s10895-009-0464-0-1) (accessed March 12, 2011).
- [33] Jirsák, O.; Lukáš, D.; Sanetrník, F.; et al. Výroba a vlastnosti nanovláken. *prezentace* [Online]. (accessed March 12, 2011).
- [34] Úhel smáčení. *Vydavatelství VŠCHT Praha* [Online].  
[http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/uhel\\_smaceni.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/uhel_smaceni.html) (accessed March 12, 2011).
- [35] Standardní metody testování fotoaktivity. *NANOPIN* [Online] **2006**.  
[http://www.nanopin.cz/cz/cz\\_page02.html](http://www.nanopin.cz/cz/cz_page02.html) (accessed April 02, 2011).
- [36] Kovačič, V. : *Zkoušení textilií II.*, skriptum TU, Liberec 2002.
- [37] Otyepková, E.; Otyepka, M. EPR Spektroskopie.  
[http://fch.upol.cz/skripta/zfcm\\_pred/6\\_EPR.pdf](http://fch.upol.cz/skripta/zfcm_pred/6_EPR.pdf) (accessed April 02, 2011).



- [38] Křišťůfek, J.; Wiener, J. Barvení textilií I, 1st ed.; Technická univerzita Liberec: Liberec, 2008.
- [39] Povrchové úpravy. *MM Průmyslové spektrum* [Online] 010611-58.  
<http://www.mmspektrum.com/clanek/nove-typy-povlaku-umi-zazraky> (accessed April 15, 2011).
- [40] Klouda, P. *Moderní analytické metody*; nakladatelství Pavel Klouda: Ostrava, 2003.

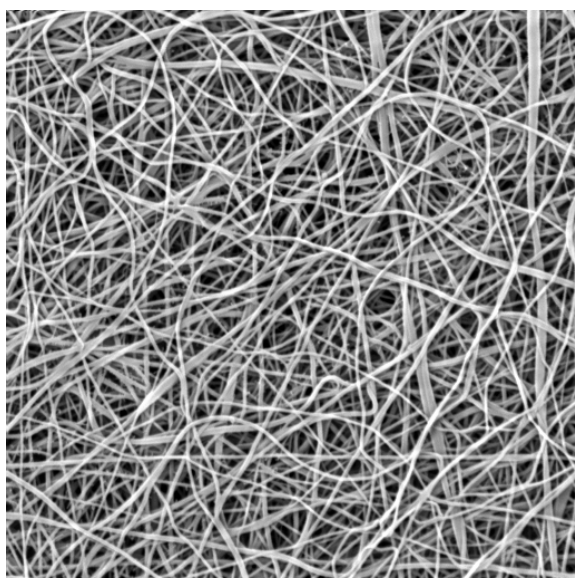
## 7 Seznam příloh

**Příloha č. 1** Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu SEM Vega, které nebyly uvedeny v experimentální části.



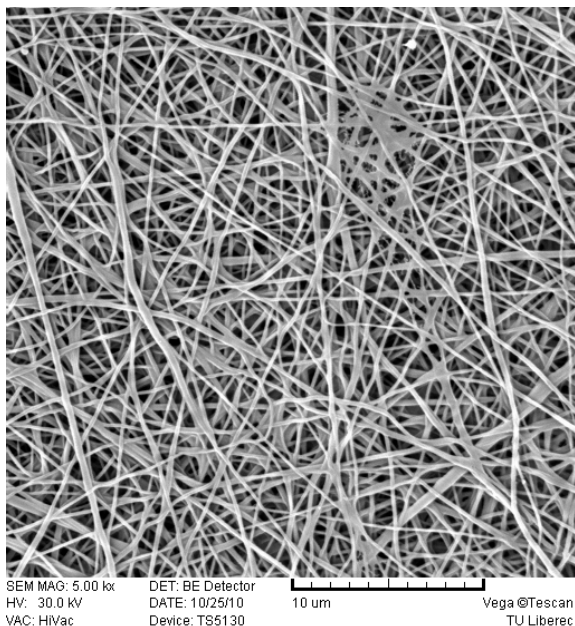
SEM MAG: 5.00 kx  
HV: 30.0 kV  
VAC: HiVac  
DET: BE Detector  
DATE: 11/29/10  
Device: TS5130  
10 um  
Vega ©Tescan  
TU Liberec

Obr. 1.1: Nanovlákná z PA 6 s nanesenou 1% koncentrací sol-gelu

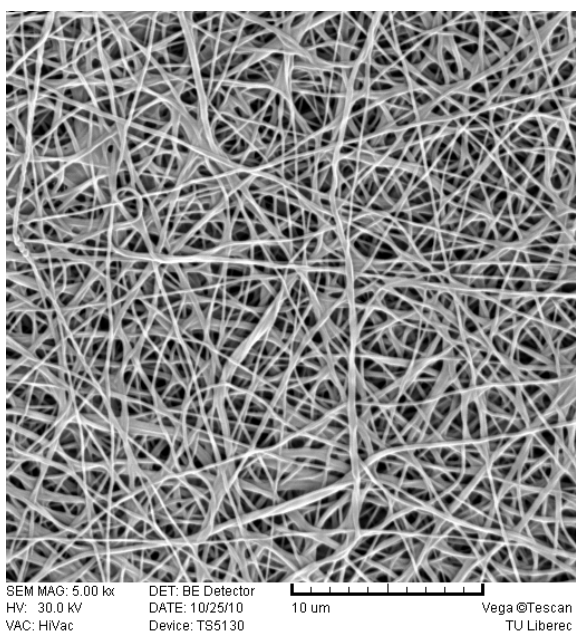


SEM MAG: 5.00 kx  
HV: 30.0 kV  
VAC: HiVac  
DET: BE Detector  
DATE: 11/29/10  
Device: TS5130  
10 um  
Vega ©Tescan  
TU Liberec

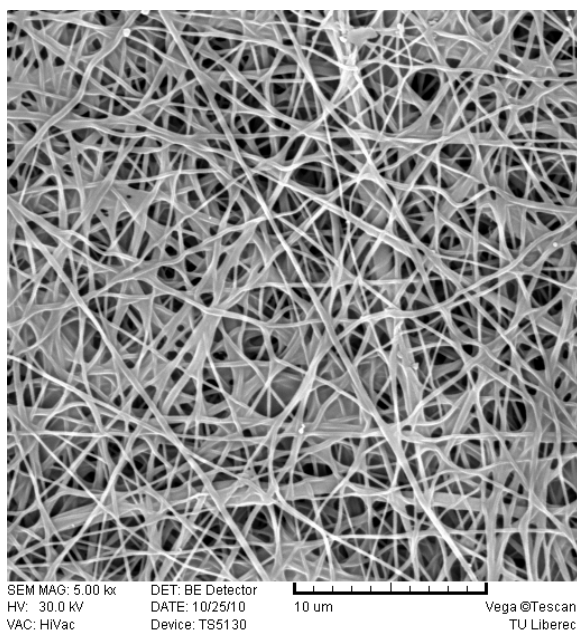
Obr. 1.2: Nanovlákná z PA 6 s nanesenou 5% koncentrací sol-gelu



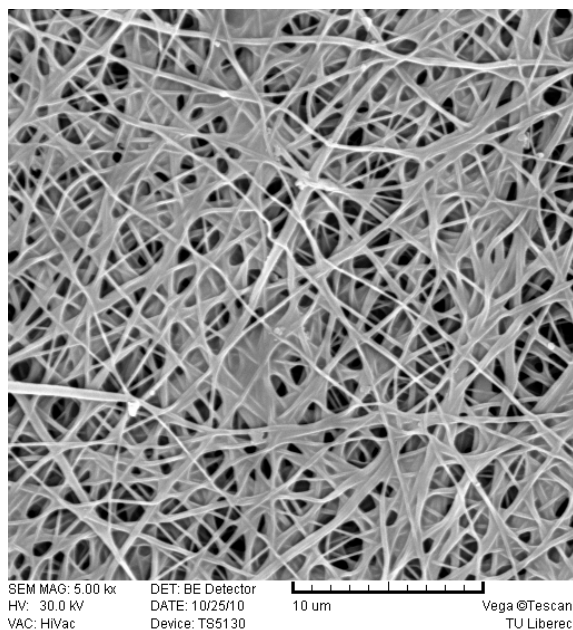
Obr. 1.3: Nanovlákná z PA 6 s nanesenou 10% koncentrací sol-gelu



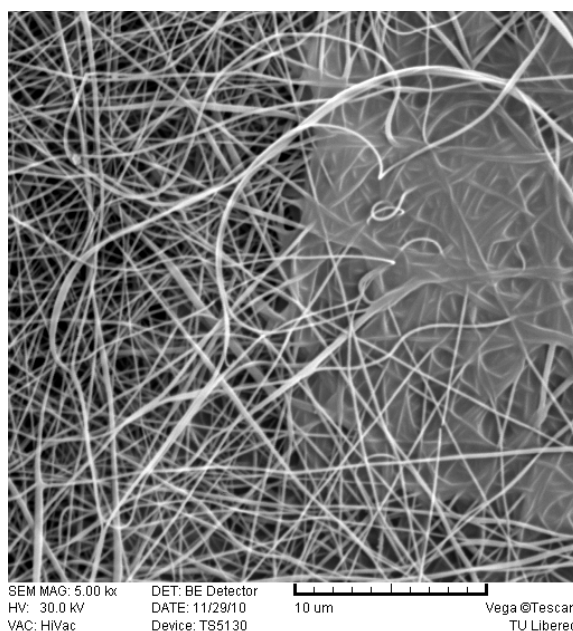
Obr. 1.4: Nanovlákná z PA 6 s nanesenou 20% koncentrací sol-gelu



Obr. 1.5: Nanovlákná z PA 6 s nanesenou 40% koncentrací sol-gelu



Obr. 1.6: Nanovlákna z PA 6 s nanosenou 50% koncentrací sol-gelu



Obr. 1.6: Rozhraní nanovláken z PA 6 s nanosenou 50% koncentrací sol-gelu a bez vrstvy sol-gelu

**Příloha č. 2** Tabulka intervalů spolehlivosti (95%) pro střední hodnotu kontaktního úhlu z kapitoly 4.1.3 pro časy 0 sekund (okamžitě), 1,5 sekundy a 3 sekundy pro všechny koncentrace solu.

Tab. 2.1: Vypočtené dolní a horní hranice intervalů spolehlivosti kontaktních úhlů (LD – dolní hranice 95%-ního intervalu spolehlivosti průměru; LH – horní hranice 95%-ního intervalu spolehlivosti průměru).

Koncentrace solu [%]	0 s		1,5 s		3 s	
	LD	LH	LD	LH	LD	LH
<b>bez úpravy</b>	90,56	115,39	72,74	107,97	51,81	86,37
<b>1</b>	92,85	117,27	81,20	118,65	68,64	119,96
<b>5</b>	104,18	113,99	98,59	110,77	84,23	99,97
<b>10</b>	102,21	118,11	80,85	118,47	67,50	113,50
<b>20</b>	104,56	113,80	96,06	111,38	81,06	107,14
<b>40</b>	82,36	123,73	89,69	110,48	84,97	110,09
<b>50</b>	103,04	106,21	102,25	106,27	101,36	105,49